



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0026646

(51)⁷ A01N 37/00; A61K 31/20

(13) B

-
- (21) 1-2013-01253 (22) 25/10/2011
(86) PCT/US2011/057597 25/10/2011 (87) WO 2012/061094 10/05/2012
(30) 61/406,547 25/10/2010 US; 61/406,570 25/10/2010 US; 61/406,556 25/10/2010 US
(45) 25/12/2020 393 (43) 25/12/2013 309A
(73) STEPAN COMPANY (US)
22 W. Frontage Road, Northfield, IL 60093, United States of America
(72) ALLEN, Dave R. (US); ALONSO, Marcos (US); BERNHARDT, Randal J. (US);
BROWN, Aaron (US); BUCHEK, Kelly (US); GANGULY-MINK, Sangeeta (IN);
HOLLAND, Brian (US); LUEBKE, Gary (US); LUKA, Renee (US); MALEC,
Andrew D. (US); MASTERS, Ronald A. (US); MURPHY, Dennis S. (US);
SHAPIRO, Irene (US); SKELTON, Patti (US); SOOK, Brian (US); TERRY, Michael
R. (US); WALLACE, Gregory (US); WHITLOCK, Laura Lee (US); WIESTER,
Michael (US); WOLFE, Patrick, Shane (US); TITIEVSKY, Lena (US).
(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)
-

(54) CHẾ PHẨM CHỨA AMIT BÉO

(57) Sáng chế đề cập đến các chế phẩm amit béo và các dẫn xuất của chúng. Các amit béo bao gồm sản phẩm phản ứng axit không no một lần C₁₀-C₁₇ thu được từ phản ứng chuyển vị, axit octadexen-1,18-dioic hoặc dẫn xuất este của chúng với amin bậc một hoặc bậc hai. Các dẫn xuất được tạo ra bằng cách khử, tạo bậc bốn, sulfonat hóa, alkoxyl hóa, sulfat hóa và sulfít hóa amit béo cũng được bao gồm. Chất phản ứng amin có thể là diethylentriamin hoặc (2-aminoethyl)etanolamin, lần lượt tạo ra imidazolin amit hoặc este. Theo một khía cạnh, dẫn xuất este của axit không no một lần C₁₀-C₁₇ hoặc axit octadexen-1,18-dioic là alkyl este thấp. Theo các khía cạnh khác, dẫn xuất este này là triglyxerit được cải biến được điều chế bằng phản ứng tự chuyển vị của dầu tự nhiên hoặc triglyxerit không no được điều chế bằng phản ứng chuyển vị chéo của dầu tự nhiên với olefin. Các chế phẩm này hữu ích cho các chế phẩm làm sạch, xử lý vải, dưỡng tóc, chăm sóc cá nhân, các chế phẩm kháng vi sinh vật, các ứng dụng trong nông nghiệp và các ứng dụng dầu mỡ.

Lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề cập đến amit béo và các chế phẩm dẫn xuất có nguồn gốc từ các tài nguyên tái sinh được, cụ thể là dầu tự nhiên và các sản phẩm chuyển vị của chúng.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các amit béo là sản phẩm phản ứng của axit hoặc este béo (bao gồm dầu và glyxerit) và amin. Amin này có thể là amoniac hoặc amin bậc một hoặc bậc hai (ví dụ, dimetylamin, etanolamin, isopropanolamin hoặc dietanolamin). Nhóm quan trọng khác của sản phẩm amit béo là imidazolin được tạo ra bằng cách cho axit hoặc este béo phản ứng với diethylentriamin (DETA), (2-aminoethyl)etanolamin (AEEA) hoặc hợp chất tương tự. Imidazolin được quan tâm đặc biệt vì chúng có thể được tạo bậc bốn để làm tăng độ tan trong nước và mở rộng khả năng ứng dụng của chúng. Amit béo, bao gồm imidazolin và các hợp chất amoni bậc bốn của chúng (quat), là hữu ích trong nhiều ứng dụng sử dụng cuối cùng, bao gồm làm mềm vải (xem patent Mỹ số 7.304.026 và công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 2007/0054835), chăm sóc tóc (patent Mỹ số 3,642,977 và 6,306,805 và patent Mỹ số 2006/0128601), chất tẩy rửa (patent Mỹ số 3,696,043; 3,759,847; và 6,057,283), xà phòng rửa tay (patent Mỹ số 4,668,422), các chất phụ gia nông nghiệp (patent Mỹ số 5.622.911 và công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 2011/0124505) và các monome được tạo chức (patent Mỹ số 2009/0143527).

Axit hoặc este béo được sử dụng để tạo ra amit béo thường được điều chế bằng phản ứng thủy phân hoặc chuyển este hóa triglyxerit, mà thường là chất béo động vật hoặc thực vật. Do đó, phần béo của axit hoặc este này thường sẽ có 6-22 cacbon với hỗn hợp của các mạch no và không no bên trong. Tùy thuộc vào nguồn nguyên liệu, axit hoặc este béo thường chứa chủ yếu thành phần C_{16} đến C_{22} . Ví dụ, phản ứng metanol phân dầu đậu tương tạo ra metyl este no của axit palmitic (C_{16}) và stearic (C_{18}) và các metyl este không no của axit oleic (C_{18} không no một lần), linoleic (C_{18} không no hai lần) và α -linolenic (C_{18} không no ba lần). Trạng thái không no ở các axit này chỉ có hoặc chủ yếu có cấu hình *cis*.

Các cải tiến gần đây về chất xúc tác chuyển vị (xem J.C. Mol, Green Chem. 4 (2002) 5) cung cấp cơ hội tạo ra nguyên liệu không no một lần, có độ dài mạch giảm,

mà là hữu ích để sản xuất các chất tẩy rửa và chất hoạt động bề mặt, từ dầu tự nhiên giàu C₁₆ đến C₂₂ như dầu đậu tương hoặc dầu cọ. Dầu đậu tương và dầu cọ có thể là kinh tế hơn so với, ví dụ, dầu dừa, mà là nguyên liệu khởi đầu truyền thống để tạo ra chất tẩy rửa. Như giáo sư Mol giải thích, phản ứng chuyển vị dựa vào sự chuyển hóa của olefin thành các sản phẩm mới bằng cách phá vỡ và tái tạo các liên kết đôi cacbon-cacbon gây ra bởi các phức cacben kim loại chuyển tiếp. Phản ứng tự chuyển vị của este béo không no có thể tạo ra hỗn hợp cân bằng của nguyên liệu khởi đầu, hydrocacbon không no bên trong và dieste không no. Ví dụ, metyl oleat (metyl *cis*-9-octadexenoat) được chuyển hóa một phần thành 9-octadexen và dimetyl 9-octadexen-1,18-dioat, với cả hai sản phẩm đều chứa chủ yếu chất đồng phân *trans*. Phản ứng chuyển vị đồng phân hóa hiệu quả liên kết đôi *cis* của metyl oleat để tạo ra hỗn hợp cân bằng của các chất đồng phân *cis* và *trans* trong cả nguyên liệu khởi đầu “chưa được chuyển hóa” và sản phẩm chuyển vị, với các chất đồng phân *trans* chiếm ưu thế.

Phản ứng chuyển vị chéo của este béo không no với olefin tạo ra các olefin mới và các este không no mới mà có thể có độ dài mạch giảm và có thể khó để điều chế theo cách khác. Ví dụ, phản ứng chuyển vị chéo của metyl oleat và 3-hexen tạo ra 3-dodexen và metyl 9-dodexenoat (cũng xem patent Mỹ số 4,545,941). Các olefin có liên kết đôi ở một đầu của phân tử là các đích tổng hợp được đặc biệt mong muốn và Elevance Renewable Sciences, Inc. gần đây đã mô tả cách thức cải tiến để điều chế chúng bằng phản ứng chuyển vị chéo của olefin nội và α -olefin khi có mặt chất xúc tác ruteni alkyliden (xem patent Mỹ số 2010/0145086). Nhiều loại phản ứng chuyển vị chéo khác nhau liên quan đến α -olefin và este béo không no (là nguồn olefin nội) được mô tả. Do đó, ví dụ, phản ứng của dầu đậu tương với propylen sau đó là phản ứng thủy phân tạo ra, ngoài các chất khác, 1-dexen, 2-undexen, axit 9-dexenoic và axit 9-undexenoic. Mặc dù sẵn có (từ phản ứng chuyển vị chéo của dầu tự nhiên và olefin) este béo không no có độ dài mạch giảm và/hoặc có cấu hình *trans* của trạng thái không no chiếm ưu thế, amit béo và các dẫn xuất của chúng được tạo ra từ các nguyên liệu này vẫn chưa được biết. Ngoài ra, amit béo và các dẫn xuất của chúng vẫn chưa được điều chế từ C₁₈ dieste không no mà có thể được điều chế dễ dàng bằng phản ứng tự chuyển vị của dầu tự nhiên.

Tóm lại, nguồn nguyên liệu truyền thống là axit và este béo được sử dụng để điều chế amit béo và các dẫn xuất của chúng thường chứa chủ yếu (hoặc chỉ chứa) các chất đồng phân *cis* và thiếu các phần béo không no mạch tương đối ngắn (ví dụ, C₁₀ hoặc

C₁₂). Hóa học chuyển vị cung cấp cơ hội để tạo ra các tiền chất có mạch ngắn hơn và chứa chủ yếu chất đồng phân *trans*, mà có thể tạo ra hiệu quả được cải thiện khi các tiền chất này được chuyển hóa thành các chế phẩm đầu ra (ví dụ, trong chất hoạt động bề mặt). Các amit béo hai chức C₁₈ mới và các dẫn xuất cũng có thể sẵn có từ phản ứng tự chuyển vị dầu hoặc C₁₀ axit không no hoặc este. Ngoài tính đa dạng của tiền chất được mở rộng, trạng thái không no ở các tiền chất này cho phép tạo chức thêm, ví dụ, bằng phản ứng sulfonat hóa hoặc sulfit hóa.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Theo một khía cạnh, sáng chế đề cập đến các chế phẩm amit béo. Các amit này chứa sản phẩm phản ứng là axit không no một lần C₁₀-C₁₇ thu được từ phản ứng chuyển vị, axit octadecen-1,18-dioic hoặc các dẫn xuất este của chúng với amoniac hoặc amin bậc một hoặc bậc hai. Sáng chế bao gồm các dẫn xuất được điều chế bằng một hoặc nhiều trong số các phản ứng khử, tạo bậc bốn, sulfonat hóa, alkoxyl hóa, sulfat hóa và sulfit hóa amit béo. Theo các khía cạnh cụ thể, chất phản ứng amin là diethylentriamin hoặc (2-aminoethyl)-etanolamin, lần lượt tạo ra imidazolin amit hoặc este. Theo một khía cạnh, dẫn xuất este của axit không no một lần C₁₀-C₁₇ hoặc axit octadecen-1,18-dioic là alkyl este thấp. Theo các khía cạnh khác, dẫn xuất este này là triglyxerit được cải biến được điều chế bằng phản ứng tự chuyển vị của dầu tự nhiên hoặc triglyxerit không no được điều chế bằng phản ứng chuyển vị chéo của dầu tự nhiên với olefin. Amit béo và các dẫn xuất của chúng là hữu ích cho nhiều ứng dụng cuối cùng, bao gồm chất tẩy rửa, xử lý vải, chăm sóc tóc, chăm sóc cá nhân (sản phẩm làm sạch dạng lỏng, bánh xà phòng dưỡng, các sản phẩm chăm sóc miệng), các chế phẩm kháng vi sinh vật, ứng dụng trong nông nghiệp và các ứng dụng trong mô dầu.

Mô tả chi tiết sáng chế

Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất các chế phẩm amit béo chứa các sản phẩm phản ứng là axit không no một lần C₁₀-C₁₇ thu được từ phản ứng chuyển vị, axit octadecen-1,18-dioic hoặc dẫn xuất este của chúng với amoniac hoặc amin bậc một hoặc bậc hai.

Axit không no một lần C₁₀-C₁₇, axit octadecen-1,18-dioic hoặc dẫn xuất este của chúng được sử dụng làm chất phản ứng thu được từ phản ứng chuyển vị của dầu tự nhiên. Theo cách truyền thống, các nguyên liệu này, cụ thể là các axit mạch ngắn và các

dẫn xuất (ví dụ, axit 9-dexylenic hoặc axit 9-dodexylenic) khó thu được ngoại trừ với lượng ở quy mô phòng thí nghiệm với giá thành khá cao. Tuy nhiên, nhờ các cải tiến gần đây về chất xúc tác chuyển vị, các axit này và dẫn xuất este của chúng hiện sẵn có với khối lượng lớn với chi phí hợp lý. Do đó, este và axit không no một lần C_{10} - C_{17} được điều chế thuận lợi bằng phản ứng chuyển vị chéo của dầu tự nhiên với olefin, tốt hơn là α -olefin và cụ thể là etylen, propylen, 1-buten, 1-hexen, 1-octen và chất tương tự. Phản ứng tự chuyển vị của dầu tự nhiên hoặc tiền chất axit hoặc este C_{10} (ví dụ, metyl 9-dexenoat) tạo ra dieste hoặc diacid C_{18} với hiệu suất tối ưu khi nó là sản phẩm mong muốn.

Tốt hơn là, ít nhất một phần của axit không no một lần C_{10} - C_{17} có trạng thái không no " Δ^9 ", nghĩa là, liên kết đôi cacbon-cacbon trong axit C_{10} - C_{17} nằm ở vị trí 9 đối với cacbonyl axit. Nói cách khác, tốt hơn là có bảy cacbon nằm giữa nhóm cacbonyl axit và nhóm olefin ở C_9 và C_{10} . Đối với các axit C_{11} đến C_{17} , mạch alkyl gồm 1 đến 7 cacbon, được gắn tương ứng vào C_{10} . Tốt hơn là, trạng thái không no này là ít nhất 1% mol *trans*- Δ^9 , tốt hơn là ít nhất 25% mol *trans*- Δ^9 , tốt hơn nữa là ít nhất 50% mol *trans*- Δ^9 và thậm chí tốt hơn nữa là ít nhất 80% *trans*- Δ^9 . Trạng thái không no này có thể lớn hơn 90% mol, lớn hơn 95% mol hoặc thậm chí 100% *trans*- Δ^9 . Ngược lại, các axit béo có nguồn gốc tự nhiên mà có trạng thái không no Δ^9 , ví dụ, axit oleic, thường có ~100% chất đồng phân *cis*.

Mặc dù tỷ lệ cao dạng hình học *trans* (cụ thể là, dạng hình học *trans*- Δ^9) có thể là mong muốn ở amit béo thu được từ phản ứng chuyển vị và dẫn xuất theo sáng chế, người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này sẽ nhận ra là cấu tạo và vị trí chính xác của liên kết đôi cacbon-cacbon sẽ phụ thuộc vào các điều kiện phản ứng, việc lựa chọn chất xúc tác và các yếu tố khác. Các phản ứng chuyển vị thường đi kèm theo phản ứng đồng phân hóa, mà có thể là mong muốn hoặc không mong muốn. Xem, ví dụ, G. Djigoué và M. Meier, Appl. Catal. A: General 346 (2009) 158, cụ thể là Fig.3. Vì vậy, người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này có thể thay đổi các điều kiện phản ứng để kiểm soát mức độ đồng phân hóa hoặc thay đổi tỷ lệ các chất đồng phân *cis* và *trans* được tạo ra. Ví dụ, làm nóng sản phẩm chuyển vị khi có mặt chất xúc tác chuyển vị bị bất hoạt có thể cho phép người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này gây ra sự dịch chuyển liên kết đôi để tạo ra tỷ lệ thấp hơn của sản phẩm có dạng hình học *trans*- Δ^9 .

Tỷ lệ tăng của hàm lượng chất đồng phân *trans* (so với toàn bộ cấu hình *cis* thông thường của este hoặc axit không no một lần tự nhiên) tạo ra các tính chất vật lý khác nhau cho các chế phẩm amit béo được điều chế từ chúng, bao gồm, ví dụ, dạng vật lý, khoảng nhiệt độ nóng chảy, khả năng nén biến đổi và các tính chất quan trọng khác. Các khác biệt này cho phép các nhà bào chế sử dụng amit béo trong phạm vi rộng hơn hoặc với lựa chọn mở rộng khi họ sử dụng amit béo hoặc các dẫn xuất này trong chế phẩm làm sạch, xử lý vải, chăm sóc cá nhân, sử dụng trong nông nghiệp và các ứng dụng cuối cùng khác.

Axit không no một lần C_{10} - C_{17} thu được từ phản ứng chuyển vị thích hợp bao gồm, ví dụ, axit 9-dexylenic (axit 9-dexenoic), axit 9-undexenoic, axit 9-dodexylenic (axit 9-dodexenoic), axit 9-tridexenoic, axit 9-tetradexenoic, axit 9-pentadexenoic, axit 9-hexadexenoic, axit 9-heptadexenoic và các axit tương tự và dẫn xuất este của chúng.

Thông thường, phản ứng chuyển vị chéo hoặc phản ứng tự chuyển vị của dầu tự nhiên được tiếp tục bằng bước tách dòng olefin từ dòng dầu biến đổi, thường là bằng cách chưng cất ra các olefin dễ bay hơi hơn. Dòng dầu đã biến đổi này sau đó được cho phản ứng với rượu thấp, thường là metanol, để tạo ra glycerin và hỗn hợp của các alkyl este. Hỗn hợp này thường bao gồm alkyl este C_6 - C_{22} no, chủ yếu là alkyl este C_{16} - C_{18} , mà gần như là các chất không tham gia vào phản ứng chuyển vị. Phần còn lại của hỗn hợp sản phẩm phụ thuộc vào việc phản ứng chuyển vị chéo hay phản ứng tự chuyển vị được sử dụng. Khi dầu tự nhiên được tự chuyển vị và sau đó được chuyển este hóa, hỗn hợp alkyl este sẽ bao gồm dieste không no C_{18} . Khi dầu tự nhiên được chuyển vị chéo với α -olefin và hỗn hợp sản phẩm được chuyển este hóa, hỗn hợp alkyl este tạo thành bao gồm alkyl este C_{10} không no và một hoặc nhiều sản phẩm phụ alkyl este không no C_{11} đến C_{17} ngoài sản phẩm phụ glycerin. Sản phẩm C_{10} không no có liên kết đôi ở một đầu của phân tử đi kèm theo các sản phẩm phụ khác nhau phụ thuộc vào loại α -olefin được sử dụng làm chất phản ứng chuyển vị chéo. Do đó, 1-buten tạo ra alkyl este không no C_{12} , 1-hexen tạo ra alkyl este không no C_{14} và tương tự. Như được chứng minh trong các ví dụ dưới đây, alkyl este không no C_{10} được tách dễ dàng từ alkyl este không no C_{11} đến C_{17} và mỗi hợp chất này được tinh chế dễ dàng bằng cách chưng cất phân đoạn. Các alkyl este này là các nguyên liệu khởi đầu tốt để điều chế các chế phẩm amit béo theo sáng chế.

Dầu tự nhiên thích hợp để sử dụng làm nguyên liệu để tạo ra axit không no một

lần C₁₀-C₁₇, axit octadexen-1,18-dioic hoặc dẫn xuất este của chúng từ phản ứng tự chuyển vị hoặc phản ứng chuyển vị chéo với olefin đã được biết rõ. Dầu tự nhiên thích hợp bao gồm dầu thực vật, dầu tảo, mỡ động vật, dầu Tall, các dẫn xuất của các dầu này và các hỗn hợp của chúng. Do đó, dầu tự nhiên thích hợp bao gồm, ví dụ, dầu đậu tương, dầu cọ, dầu hạt nho, dầu dừa, dầu hạt cọ, dầu hướng dương, dầu rum, dầu vừng, dầu ngô, dầu ôliu, dầu lạc, dầu hạt bông, dầu hạt cải, dầu thầu dầu, mỡ động vật, mỡ lợn, mỡ gia cầm, dầu cá và tương tự. Dầu đậu tương, dầu cọ, dầu hạt nho và hỗn hợp của chúng là các dầu tự nhiên được ưu tiên hơn.

Dầu biến đổi gen, ví dụ, dầu đậu tương hàm lượng oleat cao hoặc dầu tảo biến đổi gen, cũng có thể được sử dụng. Dầu tự nhiên được ưu tiên hơn có trạng thái gần như không no, vì trạng thái này cung cấp vị trí phản ứng cho quá trình chuyển vị để tạo ra các olefin. Được đặc biệt ưu tiên là các dầu tự nhiên có hàm lượng cao các nhóm béo không no thu được từ axit oleic. Do đó, các dầu tự nhiên được đặc biệt ưu tiên bao gồm dầu đậu tương, dầu cọ, dầu tảo và dầu hạt nho.

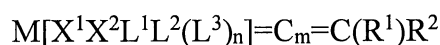
Dầu tự nhiên biến đổi, như dầu thực vật được hydro hóa một phần, có thể được sử dụng thay cho hoặc kết hợp với dầu tự nhiên. Khi dầu tự nhiên được hydro hóa một phần, vị trí không no có thể di chuyển đến nhiều vị trí khác nhau trên khung hydrocacbon của gốc este béo. Theo xu hướng này, khi dầu tự nhiên biến đổi được tự chuyển vị hoặc được chuyển vị chéo với olefin, các sản phẩm phản ứng sẽ có phân bố khác và thường rộng hơn so với hỗn hợp sản phẩm được tạo ra từ dầu tự nhiên chưa biến đổi. Tuy nhiên, các sản phẩm được tạo ra từ dầu tự nhiên biến đổi được chuyển hóa tương tự thành các chế phẩm amit béo theo sáng chế.

Cách thức khác để sử dụng dầu tự nhiên làm nguyên liệu tạo ra axit không no một lần C₁₀-C₁₇, axit octadexen-1,18-dioic hoặc dẫn xuất este của chúng từ phản ứng tự chuyển vị hoặc phản ứng chuyển vị chéo với các olefin là axit béo không no một lần thu được bằng phản ứng thủy phân dầu thực vật hoặc mỡ động vật hoặc este hoặc muối của axit thu được bằng cách este hóa axit béo hoặc muối carboxylat hoặc bằng cách chuyển este hóa dầu tự nhiên với rượu. Cũng hữu ích làm chế phẩm khởi đầu là axit, este béo không no nhiều lần và muối carboxylat. Các muối này có thể bao gồm kim loại kiềm (ví dụ, Li, Na hoặc K); kim loại kiềm thổ (ví dụ, Mg hoặc Ca); kim loại nhóm 13-15 (ví dụ, B, Al, Sn, Pb hoặc Sb) hoặc kim loại chuyển tiếp, kim loại lantanit hoặc actini. Các chế phẩm khởi đầu thích hợp khác được mô tả ở trang 7-17 của tài liệu WO 2008/048522,

nội dung của tài liệu này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn.

Chất phản ứng còn lại trong phản ứng chuyển vị chéo là olefin. Các olefin thích hợp là các olefin nội hoặc α -olefin có một hoặc nhiều liên kết đôi cacbon-cacbon. Các hỗn hợp của các olefin có thể được sử dụng. Tốt hơn, nếu olefin này là α -olefin C₂-C₁₀ chưa bão hòa một lần, tốt hơn nữa là α -olefin C₂-C₈ chưa bão hòa một lần. Các olefin được ưu tiên hơn cũng bao gồm các olefin nội C₄-C₉. Do đó, các olefin thích hợp để sử dụng bao gồm, ví dụ, etylen, propylen, 1-buten, *cis*- và *trans*-2-buten, 1-penten, isohexylen, 1-hexen, 3-hexen, 1-hepten, 1-octen, 1-nonen, 1-dexen và các hợp chất tương tự và hỗn hợp của chúng.

Phản ứng chuyển vị chéo được thực hiện bằng cách cho dầu tự nhiên phản ứng với olefin khi có mặt chất xúc tác chuyển vị đồng nhất hoặc khác loại. Olefin được loại bỏ khi dầu tự nhiên được tự chuyển vị, nhưng chất xúc tác cùng loại thường được sử dụng. Chất xúc tác chuyển vị đồng nhất thích hợp bao gồm các tổ hợp của halogenua kim loại chuyển tiếp hoặc oxo-halogenua (ví dụ, WOCl₄ hoặc WCl₆) với chất đồng xúc tác alkyl hóa (ví dụ, Me₄Sn). Chất xúc tác đồng nhất được ưu tiên hơn là các phức hợp alkyliden (hoặc cacben) đã được xác định rõ của kim loại chuyển tiếp, cụ thể là Ru, Mo hoặc W. Các chất xúc tác này bao gồm các chất xúc tác Grubbs thế hệ thứ nhất và thứ hai, các chất xúc tác Grubbs-Hoveyda và tương tự. Các chất xúc tác alkyliden thích hợp có công thức chung:



trong đó M là kim loại chuyển tiếp Nhóm 8, L¹, L² và L³ là các phối tử cho điện tử trung hòa, n là 0 (sao cho L³ có thể không có mặt) hoặc 1, m là 0, 1 hoặc 2, X¹ và X² là các phối tử anion, và R¹ và R² được chọn độc lập từ H, hydrocarbyl, hydrocarbyl được thế, hydrocarbyl chứa nguyên tử khác loại, hydrocarbyl chứa nguyên tử khác loại được thế, và các nhóm chức. Bất kỳ hai hoặc nhiều trong số X¹, X², L¹, L², L³, R¹ và R² có thể tạo ra nhóm vòng và bất kỳ một trong số các nhóm đó có thể được gắn vào nền.

Các chất xúc tác Grubbs thế hệ thứ nhất thuộc nhóm này trong đó m=n=0 và các lựa chọn cụ thể được thực hiện với n, X¹, X², L¹, L², L³, R¹ và R² như được mô tả trong Công bố đơn patent Mỹ số 2010/0145086 (“công bố ‘086”), phần mô tả của tài liệu này liên quan đến tất cả các chất xúc tác chuyển vị được đưa vào đây bằng cách viện dẫn.

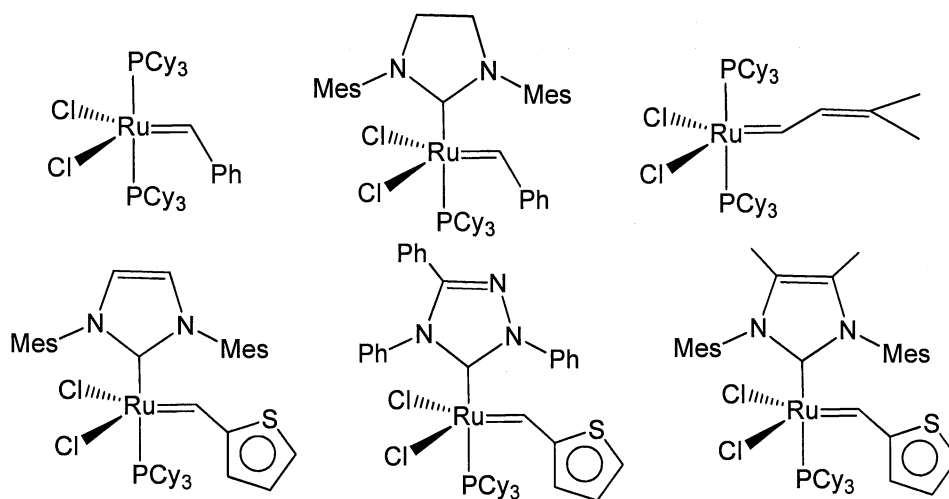
Các chất xúc tác Grubbs thế hệ hai cũng có công thức chung được mô tả trên đây,

nhưng L^1 là phối tử cacben trong đó cacbon cacben được gắn hai bên bởi các nguyên tử N, O, S hoặc P, tốt hơn là bởi hai nguyên tử N. Thông thường, phối tử cacben là một bên của nhóm vòng. Ví dụ về các chất xúc tác Grubbs thế hệ hai thích hợp cũng xuất hiện trong công bố '086.

Trong nhóm các chất xúc tác alkyliden thích hợp khác, L^1 là nhóm cho điện tử trung hòa phối trí mạnh như trong chất xúc tác Grubbs thế hệ thứ nhất và thứ hai, và L^2 và L^3 là các phối tử cho điện tử trung hòa phối trí yếu ở dạng các nhóm dị vòng được thế tùy ý. Do đó, L^2 và L^3 là pyridin, pyrimidin, pyrrol, quinolin, thiophen hoặc tương tự.

Trong nhóm chất xúc tác alkyliden thích hợp khác nữa, cặp nhóm thế được sử dụng để tạo ra phối tử hai càng hoặc ba càng, như biphosphin, dialkoxit hoặc alkylidiketonat. Các chất xúc tác Grubbs-Hoveyda là phân nhóm của loại chất xúc tác này trong đó L^2 và R^2 được liên kết. Thông thường, các nguyên tử oxy hoặc nitơ trung hòa phối hợp với kim loại trong khi cũng được liên kết với cacbon mà là α -, β - hoặc γ - đối với cacbon cacben để tạo ra phối tử hai càng. Ví dụ về các chất xúc tác Grubbs-Hoveyda thích hợp xuất hiện trong công bố '086.

Các cấu trúc dưới đây chỉ là một số minh họa về chất xúc tác thích hợp có thể được sử dụng :



Các chất xúc tác không đồng nhất thích hợp để sử dụng trong phản ứng tự chuyển vị hoặc phản ứng chuyển vị chéo bao gồm một số hợp chất reni và molybden như đã mô tả, ví dụ bởi J.C. Mol trong Green Chem. 4 (2002) 5 ở trang 11-12. Các ví dụ cụ thể là các hệ xúc tác bao gồm Re_2O_7 trên nhôm được hoạt hóa bởi chất đồng xúc tác alkyl hóa như tetraalkyl thiếc chì, hợp chất germani hoặc silic. Các ví dụ khác bao gồm $MoCl_3$

hoặc MoCl_5 trên silic dioxit được hoạt hóa bằng tetraalkyltin.

Các ví dụ khác nữa về chất xúc tác thích hợp cho phản ứng tự chuyển vị hoặc phản ứng chuyển vị chéo, xem patent Mỹ số 4,545,941, phần mô tả của tài liệu này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn, và các tài liệu tham khảo được trích dẫn ở đây.

Các amit béo được điều chế bằng cách cho axit không no một lần $\text{C}_{10}\text{-C}_{17}$ thu được từ phản ứng chuyển vị, axit octadecen-1,18-dioic hoặc dẫn xuất este của chúng phản ứng với amoniac hoặc amin bậc một hoặc bậc hai.

Theo một khía cạnh, dẫn xuất este là alkyl este bậc thấp, cụ thể là metyl este. Các alkyl este bậc thấp tốt hơn là được tạo ra bằng cách chuyển este hóa triglyxerit thu được bằng phản ứng chuyển vị. Ví dụ, phản ứng chuyển vị chéo của dầu tự nhiên với olefin, sau đó loại bỏ các sản phẩm chuyển vị hydrocacbon không no bằng cách phun khí, và sau đó chuyển este hóa thành phần dầu đã biến đổi với alkanol bậc thấp trong các điều kiện bazơ tạo ra hỗn hợp các alkyl este bậc thấp không no. Hỗn hợp alkyl este bậc thấp không no có thể được sử dụng “nguyên trạng” để tạo ra hỗn hợp amit béo theo sáng chế hoặc nó có thể được tinh chế để tách các alkyl este cụ thể trước khi tạo ra amit béo.

Theo một khía cạnh khác, dẫn xuất este được cho phản ứng với amoniac hoặc amin bậc một hoặc bậc hai là triglyxerit thu được từ phản ứng chuyển vị đã đề cập trong đoạn trước. Thay vì chuyển este hóa triglyxerit thu được từ phản ứng chuyển vị với alkanol bậc thấp để tạo ra alkyl este bậc thấp như đã mô tả trên đây, triglyxerit thu được từ phản ứng chuyển vị, sau khi tách olefin bằng cách phun khí, được cho phản ứng trực tiếp với amoniac hoặc amin bậc một hoặc bậc hai để tạo ra hỗn hợp amit béo theo sáng chế.

Người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này sẽ hiểu rõ là “dẫn xuất este” ở đây bao gồm các dạng tương đương axyl khác, như clorua axit, anhydrit axit hoặc tương tự, ngoài alkyl este bậc thấp và glyxeryl este được thảo luận trên đây.

Các amin bậc một hoặc bậc hai thích hợp có một hoặc hai nguyên tử hydro gắn vào nhóm amino. Các nhóm còn lại thường là các nhóm alkyl hoặc aryl được thế, tốt hơn là $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ alkyl, tốt hơn nữa là $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl. Do đó, các amin bậc một hoặc bậc hai thích hợp bao gồm etylamin, isopropylamin, N,N-dimetylamin, N,N-dietylamin, N,N-diisopropylamin và tương tự. Trong một nhóm ưu tiên hơn của amin bậc một và bậc hai, nguyên tử N hoặc O được gắn vào cacbon beta hoặc gamma đối với nguyên tử N của

amin này. Ở một số amin bậc một hoặc bậc hai được ưu tiên hơn, nitơ được gắn vào một nhóm C_1-C_{10} alkyl, tốt hơn là nhóm C_1-C_4 alkyl, và một nhóm hydroxyalkyl có từ 2 đến 4 cacbon. Ở các amin bậc một hoặc bậc hai được ưu tiên hơn khác, nitơ được gắn vào hydro và hai nhóm hydroxyalkyl, mỗi nhóm có từ 2 đến 4 cacbon. Alkanolamin, mà có nguyên tử oxy ở vị trí beta đối với nitơ amin, là được ưu tiên đặc biệt. Các alkanolamin thích hợp đã được biết rõ và đã có trên thị trường từ BASF, Dow Chemical và các nhà cung cấp khác. Chúng bao gồm, ví dụ, etanolamin, propanolamin, isopropanolamin, dietanolamin, N-metyletanolamin, N-metylisopropanolamin, N-etyletanolamin và tương tự, và các hỗn hợp của chúng. Các alkanolamin được đặc biệt ưu tiên là etanolamin, dietanolamin và N-metyletanolamin, là các alkanolamin có tính kinh tế và dễ dàng sẵn có.

Các amin bậc một và bậc hai thích hợp bao gồm các dẫn xuất được alkoxy hóa của các hợp chất được mô tả trên đây. Do đó, ví dụ, amin được sử dụng để tạo ra amit béo có thể là polyete có đầu cùng amin chứa 0,1 đến 20 mol etylen oxit hoặc propylen oxit trên mỗi mol nhóm $-OH$ trong alkanolamin.

Amin bậc một hoặc bậc hai tốt hơn là dietylen triamin (DETA), (2-aminoethyl)etanolamin (AEEA) hoặc dẫn xuất được alkoxy hóa của chúng. DETA và AEEA có thể phản ứng với hai đương lượng axit không no một lần $C_{10}-C_{17}$, axit octadexen-1,18-dioic hoặc dẫn xuất este của chúng để lần lượt tạo ra imidazolin amit hoặc este, có nitơ bậc ba sẵn có để tạo bậc bốn.

Amit béo được điều chế bằng cách sử dụng quy trình đã biết tạo ra hỗn hợp sản phẩm độc nhất vì hỗn hợp khởi đầu không thông thường bao gồm axit hoặc dẫn xuất este (bao gồm alkyl este bậc thấp hoặc triglyxerit). Các chất phản ứng này thường được gia nhiệt trong các điều kiện hữu hiệu để chuyển hóa axit hoặc este khởi đầu thành amit. Không cần phải có chất xúc tác, nhưng chất xúc tác bazơ như alkoxit tùy ý được đưa vào. Nhiệt độ phản ứng thường nằm trong khoảng từ $40^{\circ}C$ đến $300^{\circ}C$, tốt hơn là từ $50^{\circ}C$ đến $250^{\circ}C$ và tốt hơn nữa là từ $50^{\circ}C$ đến $200^{\circ}C$. Hỗn hợp phản ứng được gia nhiệt đến khi este, axit hoặc triglyxerit khởi đầu gần như được sử dụng hết. Sản phẩm amit có thể được tinh chế bằng cách chưng cất, rửa bằng nước hoặc phương pháp bình thường khác nếu muốn. Theo cách khác, sản phẩm này được sử dụng “nguyên trạng” và được chuyển hóa thành các dẫn xuất khác.

Khi imidazolin là đích, nhiệt độ phản ứng có xu hướng cao hơn, quy trình hai bước được sử dụng và chất xúc tác axit được sử dụng để thúc đẩy phản ứng tạo vòng. Este khởi đầu thường được gia nhiệt với chất xúc tác amin bậc ba (ví dụ, DABCO, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan), và DETA hoặc AEEA ở 80°C đến 250°C. DETA hoặc AEEA bổ sung được thêm vào bình phản ứng nếu cần. Khi phản ứng khơi mào đã hoàn toàn (như thường được chỉ ra bằng việc không chung cất được thêm cồn), chất xúc tác axit như axit p-toluensulfonic được bổ sung vào, và hỗn hợp này được gia nhiệt ở nhiệt độ tăng dần (ví dụ, 150°C đến 300°C, tốt hơn là từ 180°C đến 250°C) để thực hiện việc đóng vòng mong muốn. Các quy trình điển hình được đưa ra dưới đây.

Các lượng tương đối của amin bậc một hoặc bậc hai và các chất phản ứng este hoặc axit được sử dụng phụ thuộc vào hóa lượng pháp mong muốn và tùy theo ý muốn của người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này. Khi amin bậc một hoặc bậc hai là etanolamin, dietanolamin, isopropanolamin hoặc tương tự, tốt hơn là sử dụng một mol axit C₁₀ hoặc C₁₂ hoặc dẫn xuất este cho mỗi mol amin. Với DETA hoặc AEEA, tốt hơn là sử dụng hai mol axit C₁₀ đến C₁₇ hoặc dẫn xuất este cho mỗi mol DETA hoặc AEEA để tạo ra imidazolin. Các ví dụ dưới đây minh họa cho nhiều amit béo khác nhau có thể sẵn có từ dieste hoặc diacid C₁₈. Nói chung, tỷ lệ mol của các nhóm amino trong amin bậc một hoặc bậc hai so với các nhóm axit hoặc este sẵn có nằm trong khoảng từ 0,1:1 đến 3:1, tốt hơn, là từ 0,5:1 đến 3:1 và tốt hơn nữa là từ 1:1 đến 3:1.

Một số amit có công thức:



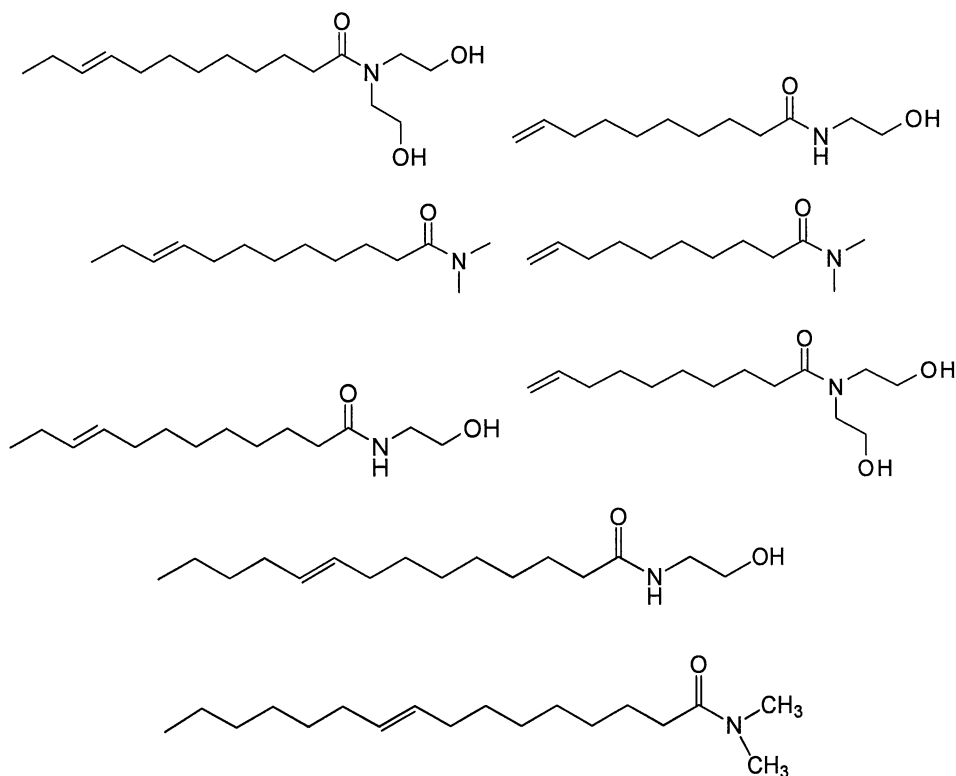
trong đó R¹ là R⁴-C₉H₁₆- hoặc R⁵O₂C-C₁₆H₃₀-; R⁴ là hydro hoặc C₁-C₇ alkyl; R⁵ là alkyl được thế hoặc không được thế, aryl, alkenyl, oxyalkylen, polyoxyalkylen, glyxeryl este hoặc cation hóa trị một hoặc hai; và mỗi một trong số R² và R³ độc lập là H, C₁-C₆ alkyl hoặc -CH₂CH₂OR⁶ trong đó R⁶ là H hoặc C₁-C₆ alkyl. Tốt hơn là, R¹ là R⁴CH=CH-(CH₂)₇- hoặc R⁵O₂C-(CH₂)₇-CH=CH-(CH₂)₇-.

Lưu ý chung về công thức hóa học:

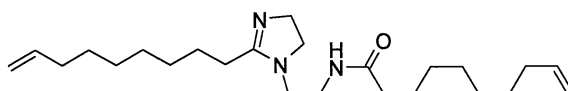
Người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này sẽ nhận ra là, các sản phẩm được tạo ra theo sáng chế thường là các hỗn hợp của các chất đồng phân *cis* và *trans*. Ngoại trừ được quy định theo cách khác, tất cả các công thức cấu tạo được cung cấp ở đây chỉ thể hiện đồng phân *trans*. Người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này

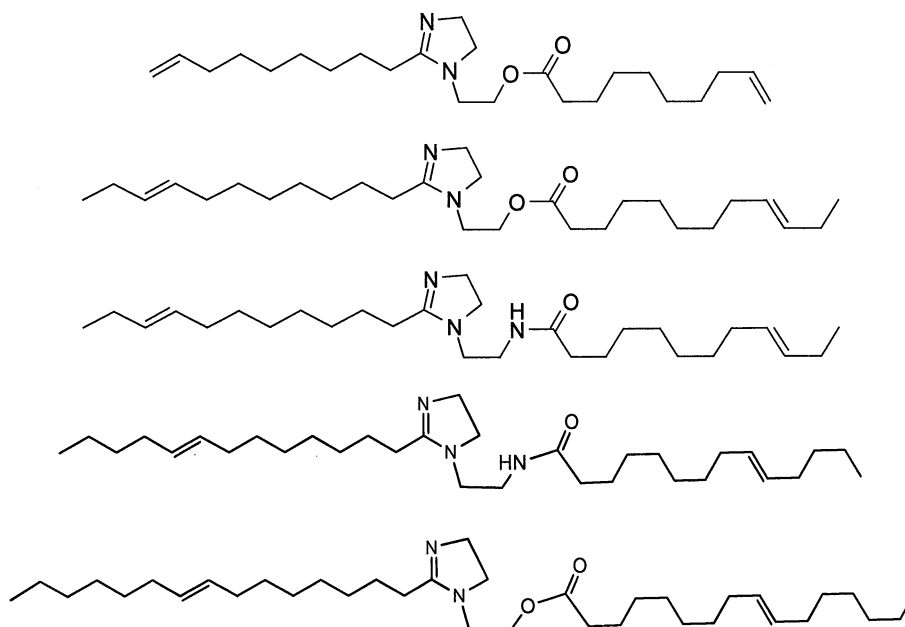
sẽ hiểu rằng quy ước này được sử dụng chỉ để thuận tiện, và được hiểu là hỗn hợp của các chất đồng phân *cis* và *trans* trừ khi ngữ cảnh quy định theo cách khác. (Chuỗi sản phẩm “C18-” trong ví dụ dưới đây, ví dụ, về danh nghĩa là 100% đồng phân *trans* trong khi đó chuỗi “hỗn hợp” về danh nghĩa là hỗn hợp 80:20 của chất đồng phân *trans/cis*.) Các công thức cấu tạo được thể hiện thường đề cập đến sản phẩm chính mà có thể đi kèm theo tỷ lệ nhỏ hơn các thành phần khác hoặc các chất đồng phân vị trí. Ví dụ, các sản phẩm phản ứng từ triglycerit biến đổi là các hỗn hợp phức tạp. Một ví dụ khác là, quá trình sulfonat hóa hoặc sulfat hóa thường tạo ra các hỗn hợp của các sulfon, alkansulfonat và alkensulfonat, ngoài các sản phẩm được đồng phân hóa. Do đó, các công thức cấu tạo được cung cấp thể hiện các sản phẩm có khả năng hoặc các sản phẩm chiếm ưu thế. Các điện tích có thể được thể hiện hoặc không nhưng được hiểu ngầm, như trong trường hợp của cấu trúc amin oxit. Các ion đối, như trong các chế phẩm được tạo bậc bốn, thường không được bao gồm, nhưng chúng được hiểu ngầm bởi người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này từ ngữ cảnh.

Một số ví dụ cụ thể về amit béo dựa trên C₁₀, C₁₂, C₁₄ và C₁₆ xuất hiện dưới đây:



Một số ví dụ cụ thể về imidazolin dựa trên C₁₀, C₁₂, C₁₄ và C₁₆:

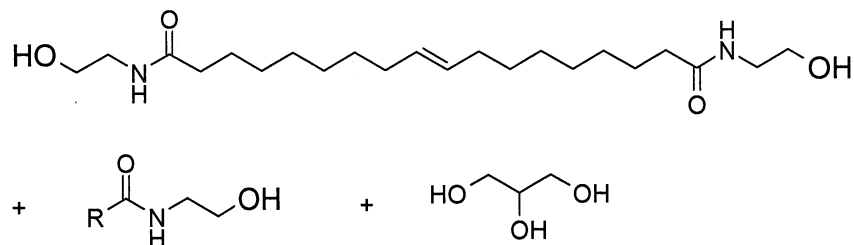




Hỗn hợp sản phẩm amit béo có thể là phức tạp khi dẫn xuất este phản ứng với amin bậc một hoặc bậc hai là triglyxerit biến đổi được tạo ra bởi phản ứng tự chuyển vị của dầu tự nhiên và tách để loại bỏ các olefin (xem, ví dụ, các sản phẩm MTG và PMTG được mô tả dưới đây) hoặc triglyxerit không no được tạo ra bởi phản ứng chuyển vị chéo của dầu tự nhiên và olefin và tách để loại bỏ các olefin (xem, ví dụ, các sản phẩm UTG và PUTG được mô tả dưới đây). Từ các sơ đồ phản ứng, rõ ràng là các sản phẩm MTG và PMTG bao gồm diamit C_{18} không no là thành phần chính, trong khi các sản phẩm UTG và PUTG bao gồm thành phần amit không no C_{10} và một hoặc nhiều thành phần amit C_{11} đến C_{17} không no. (Ví dụ, với 1-buten là chất phản ứng chuyển vị chéo, như được minh họa, thành phần amit không no C_{12} được tạo thành). Các thành phần khác của hỗn hợp sản phẩm là glyxerin và amit béo no hoặc không no thu được từ amin bậc một hoặc bậc hai. Mặc dù phức tạp, việc tinh chế để tách dạng cụ thể thường không kinh tế và cũng không được mong muốn để có hiệu suất tốt.

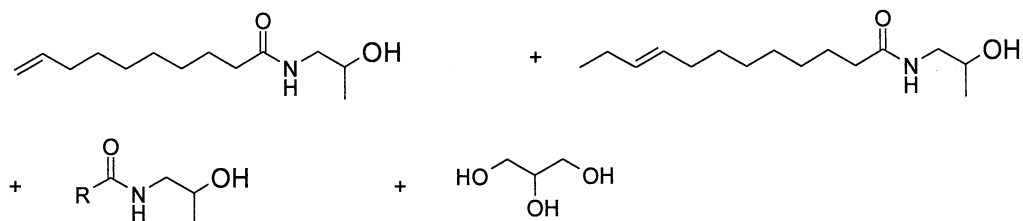
Do đó, theo một khía cạnh, amit béo được tạo ra bằng cách cho amoniac hoặc amin bậc một hoặc bậc hai phản ứng với triglyxerit biến đổi được tạo ra bằng phản ứng tự chuyển vị của của dầu tự nhiên. Phản ứng tự chuyển vị của dầu tự nhiên tạo ra hỗn hợp của các olefin và triglyxerit biến đổi mà được làm giàu thành phần dieste C_{18} không no cùng với các dieste C_{16} - C_{18} no. Các olefin được tách ra bằng cách phun khí, thường kèm theo gia nhiệt và áp suất giảm. Khi sản phẩm của phản ứng tự chuyển vị được phản ứng trực tiếp với amoniac hoặc amin bậc một hoặc bậc hai, hỗn hợp phức tạp tạo thành

trong đó nhóm amino của amoniac hoặc amin bậc một hoặc bậc hai thay thế hoàn toàn hoặc một phần glycerin từ glyxeryl este để tạo ra các nhóm chức amit. Các sản phẩm amit béo điển hình dưới đây được tạo ra bằng cách cho amin bậc một hoặc bậc hai phản ứng với MTG-0 (triglyxerit biến đổi từ dầu đậu tương) hoặc PMTG-0 (triglyxerit biến đổi từ dầu cọ). Một ví dụ là MTG-17, sản phẩm phản ứng của MTG-0 và etanolamin:



R=C₁₆, C₁₈ No + Không no

Theo một khía cạnh khác, amit béo được tạo ra bằng cách cho amoniac hoặc amin bậc một hoặc bậc hai phản ứng với triglyxerit không no được tạo ra bởi phản ứng chuyển vị chéo của dầu tự nhiên với olefin. Phản ứng chuyển vị chéo của dầu tự nhiên và olefin tạo ra hỗn hợp của các olefin và triglyxerit không no giàu este không no C₁₀ và C₁₂ cũng như este no C₁₆-C₁₈. Các olefin được tách ra bằng cách phun khí, thường kèm theo gia nhiệt và áp suất giảm. Khi sản phẩm của phản ứng chuyển vị chéo được phản ứng với amoniac hoặc amin bậc một hoặc bậc hai, hỗn hợp phức tạp tạo thành trong đó nhóm amino của amoniac hoặc amin bậc một hoặc bậc hai thay thế hoàn toàn hoặc một phần glycerin từ glyxeryl este để tạo ra các nhóm chức amit. Các sản phẩm amit béo điển hình dưới đây được tạo ra bằng cách cho amin bậc một hoặc bậc hai phản ứng với UTG-0 (triglyxerit không no từ phản ứng chuyển vị chéo của dầu đậu tương và 1-buten) hoặc PUTG-0 (triglyxerit không no từ phản ứng chuyển vị chéo của dầu cọ với 1-buten). Một ví dụ là phản ứng của PUTG-0 với isopropanolamin để tạo ra sản phẩm MIPA amit, PUTG-17:



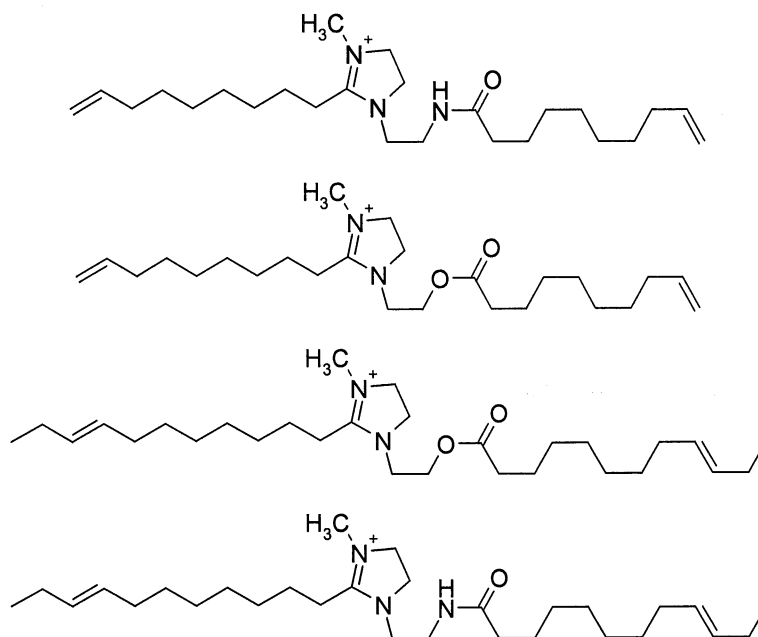
R= C₁₆, C₁₈ No

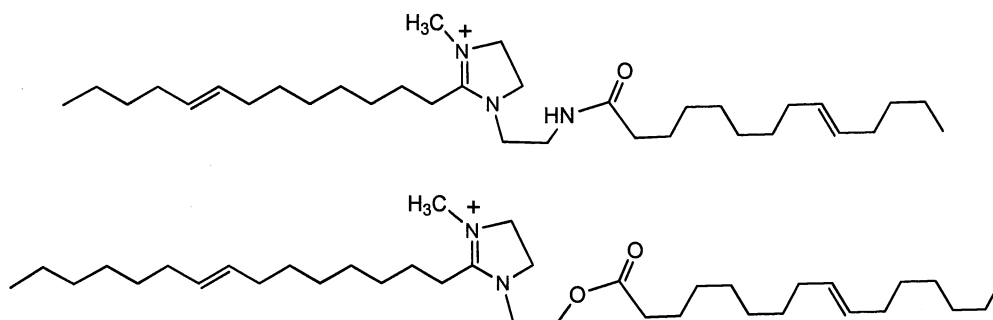
Phản ứng tạo thành amit béo từ alkyl este bậc thấp có thể được thực hiện trong điều kiện phun nitơ hoặc trong chân không để loại bỏ rượu được giải phóng. Khi glyxerit

este là các chất phản ứng, glycerin đã giải phóng không cần được loại bỏ khỏi sản phẩm. Phản ứng này được xem là đã hoàn toàn khi hàm lượng glyxerit dư của sản phẩm đạt tới mức mong muốn.

Sáng chế bao gồm các dẫn xuất được điều chế bằng một hoặc nhiều trong số các phản ứng khử, tạo bậc bốn, sulfonat hóa, alkoxyl hóa, sulfat hóa và sulfit hóa sản phẩm amit béo. Các phương pháp để tạo bậc bốn các amin bậc ba đã được biết rõ trong lĩnh vực này. Quy trình tạo bậc bốn imidazolin được thực hiện bằng cách làm ẩm chúng với chất tạo bậc bốn như alkyl halogenua hoặc dialkyl sulfat. Các ví dụ cụ thể bao gồm dimetylsulfat, metyl clorua, epiclohydrin, benzyl clorua, cloaxetat của kim loại kiềm và tương tự. Dimetyl sulfat được đặc biệt ưu tiên. Phản ứng này thường được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 30°C đến 150°C, tốt hơn là từ 65°C đến 100°C hoặc tốt hơn nữa là từ 80°C đến 90°C. Lượng chất tạo bậc bốn được sử dụng thường là từ 0,8 đến 1,2 đương lượng mol dựa trên hàm lượng nitơ bậc ba. Phản ứng được coi là hoàn toàn khi trị số amin tự do nằm trong khoảng mong muốn như được xác định bằng cách chuẩn độ axit perchloric hoặc phương pháp phân tích thích hợp khác. Các phương pháp thích hợp để tạo bậc bốn imidazolin được bộc lộ trong patent Mỹ số 5,750,492; 5,783,534; 5,939,059; và 6,004,913, phần mô tả của các tài liệu này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn.

Ví dụ về imidazolin được tạo bậc bốn dựa trên C₁₀, C₁₂, C₁₄ và C₁₆ thích hợp:





Amit béo và amit béo được tạo bậc bốn có trạng thái không no mà có thể được sulfonat hóa hoặc sulfit hóa nếu muốn. Quy trình sulfonat hóa được thực hiện bằng cách sử dụng các phương pháp đã được biết rõ, bao gồm cho olefin phản ứng với lưu huỳnh trioxit. Quy trình sulfon hóa có thể tùy ý được thực hiện bằng cách sử dụng dung môi. Ví dụ không giới hạn về các dung môi thích hợp bao gồm SO₂ lỏng, hydrocacbon và hydrocacbon được halogen hóa. Trong một phương pháp thương mại hóa, bình phản ứng màng rơi được sử dụng để sulfonat hóa liên tục olefin bằng cách sử dụng lưu huỳnh trioxit. Các chất sulfonat hóa khác có thể được sử dụng cùng với hoặc không cùng với việc sử dụng dung môi (ví dụ, axit closulfonic, axit sulfuric bốc khói), nhưng lưu huỳnh trioxit thường là kinh tế nhất. Các sulton mà là sản phẩm trung gian của phản ứng giữa các olefin với SO₃, axit closulfonic và tương tự sau đó có thể được đưa vào phản ứng thủy phân với dung dịch kiềm để tạo ra hỗn hợp của alken sulfonat và hydroxyalkan sulfonat. Các phương pháp thích hợp để sulfonat hóa các olefin được mô tả trong patent Mỹ số 3,169,142; 4,148,821; và công bố đơn patent Mỹ số 2010/0282467, phần mô tả của các tài liệu này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn.

Phản ứng sulfit hóa được thực hiện bằng cách kết hợp olefin trong nước (và thường là đồng dung môi như isopropanol) với ít nhất một đương lượng mol của chất sulfit hóa bằng cách sử dụng các phương pháp đã biết rõ. Các chất sulfit hóa thích hợp bao gồm, ví dụ, natri sulfit, natri bisulfit, natri metabisulfit hoặc tương tự. Tùy ý, chất xúc tác hoặc chất khơi mào được đưa vào, như peroxit, sắt hoặc các chất khơi mào gốc tự do khác. Thông thường, hỗn hợp phản ứng được tiến hành ở 15-100°C đến khi phản ứng này gần như hoàn toàn. Các phương pháp thích hợp để sulfit hóa olefin có mặt trong patent Mỹ số 2,653,970; 4,087,457; 4,275,013, phần mô tả của tài liệu này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn.

Khi amit béo có nhóm chức hydroxyl, nó cũng có thể được alkoxyl hóa, sulfat hóa hoặc cả hai bằng cách sử dụng các kỹ thuật đã biết rõ. Ví dụ, amit béo có đầu cùng

hydroxyl có thể được alkoxyl hóa bằng cách cho nó phản ứng với etylen oxit, propylen oxit hoặc kết hợp của chúng để tạo ra rượu được alkoxyl hóa. Các phản ứng alkoxyl hóa thường được xúc tác bởi bazơ (ví dụ, KOH), nhưng các chất xúc tác khác như các phức xyanua kim loại kép (xem patent Mỹ số 5,482,908) cũng có thể được sử dụng. Các đơn vị oxyalkylen có thể được đưa vào ngẫu nhiên hoặc theo các khối. Amit béo có nhóm chức hydroxyl có thể được sulfat hóa, có hoặc không có bước alkoxyl hóa trước và được trung hòa để tạo ra rượu sulfat theo các phương pháp đã biết (xem, ví dụ, patent Mỹ số 3,544,613, phần mô tả của tài liệu này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn).

Amit béo và các dẫn xuất được khử, được tạo bậc bốn, được sulfonat hóa, được alkoxyl hóa, được sulfat hóa và được sulfit hóa của chúng có thể được đưa vào nhiều chế phẩm để sử dụng làm, ví dụ, chất hoạt động bề mặt, chế phẩm nhũ hoá, chất tạo cảm giác dễ chịu cho da, chất tạo màng, chất biến đổi tính chất lưu biến, chất kháng khuẩn, chất tăng cường diệt khuẩn, dung môi, chất giải phóng và chất dưỡng. Các chế phẩm này là hữu ích trong nhiều ứng dụng cuối cùng đa dạng, như chăm sóc cá nhân (các sản phẩm làm sạch bằng chất lỏng, bánh xà phòng dưỡng, các sản phẩm chăm sóc miệng), các sản phẩm gia dụng (chất tẩy trắng dùng trong giặt là dạng lỏng và dạng bột, chất làm mềm vải dạng tấm và dạng lỏng, chế phẩm làm sạch bề mặt dạng cứng và mềm, chất khử trùng và chất tẩy uế) và các chế phẩm làm sạch trong công nghiệp và cơ quan.

Amit béo và các dẫn xuất có thể được sử dụng trong các phản ứng trùng hợp nhũ tương, bao gồm các quy trình sản xuất latex. Chúng có thể được sử dụng làm chất hoạt động bề mặt, chất làm ướt, chất phân tán hoặc dung môi trong các ứng dụng nông nghiệp, làm thành phần trợ trong thuốc trừ sâu hoặc làm tá dược để phân phối thuốc trừ sâu để bảo vệ mùa màng, ứng dụng trong gia đình và vườn cây và các ứng dụng chuyên dụng. Amit béo và các dẫn xuất cũng có thể được sử dụng trong các ứng dụng mỏ dầu, bao gồm sản xuất, vận chuyển dầu và khí, hóa chất kích thích và khoan, ứng dụng tăng cường và phù hợp khai thác và các chất tạo bọt đặc biệt. Các chế phẩm này cũng hữu ích để làm chất điều tiết bọt hoặc chế phẩm phân tán để sản xuất thạch cao, tấm ốp tường bằng xi măng, chất phụ gia bê tông và bọt dập lửa. Các chế phẩm này được sử dụng làm chế phẩm kết tụ cho sơn và lớp phủ và làm chất phụ gia gốc polyuretan.

Trong xử lý thực phẩm và đồ uống, amit béo và dẫn xuất có thể được sử dụng để bôi trơn hệ thống băng chuyền được sử dụng để nạp vào đồ bao gói. Khi được kết hợp với hydro peroxit, amit béo và dẫn xuất có thể đóng vai trò là chất sát khuẩn và chất tẩy

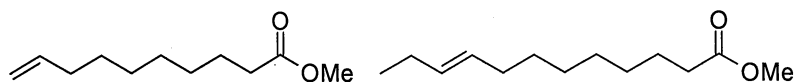
uế ít tạo bọt, chất làm giảm mùi hôi và làm chất kháng khuẩn để làm sạch và bảo vệ thiết bị xử lý thực phẩm và đồ uống. Trong các ứng dụng trong công nghiệp, công sở và giặt là, amit béo và các dẫn xuất hoặc sự kết hợp của chúng với hydro peroxit, có thể được sử dụng để loại bỏ đất và khử trùng và tẩy uế vải và làm các chế phẩm tạo màng kháng khuẩn trên bề mặt cứng.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ sau đây chỉ nhằm minh họa cho sáng chế. Người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này sẽ nhận ra rằng nhiều biến đổi khác nhau nằm trong phạm vi của sáng chế và phạm vi của yêu cầu bảo hộ.

Các quy trình tổng hợp nguyên liệu:

Điều chế methyl 9-dexenoat ("C₁₀₋₀") và methyl 9-dodexenoat ("C₁₂₋₀")



Các quy trình theo công bố đơn patent Mỹ số 2011/0113679, phần mô tả của tài liệu này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn, được sử dụng để tạo ra các nguyên liệu C₁₀₋₀ và C₁₂₋₀ như sau:

Ví dụ 1A: Phản ứng chuyển vị chéo của dầu đậu tương và 1-buten. Bình phản ứng Parr sạch, khô, bọc bằng thép không gỉ, thể tích 18,9 L (5 ga-lông) được lắp đặt ống nhúng, máy khuấy đĩa, cuộn gia nhiệt/làm mát bên trong, đầu đo nhiệt độ, van lấy mẫu và van giảm áp được sục bằng khí argon đến 103421 Pa (15 psig). Dầu đậu tương (SBO, 2,5 kg, 2,9 mol, Costco, M_n = 864,4 g/mol, 85% khối lượng không no, được sục argon trong bình chứa 18,9 L (5 ga-lông) trong 1 giờ) được bổ sung vào bình phản ứng Parr. Bình phản ứng được đậy kín và SBO được sục bằng argon trong 2 giờ trong khi làm lạnh đến 10°C. Sau 2 giờ, bình phản ứng được xả đến 68947,6 Pa (10 psig). Van ống nhúng được nối với xylanh 1-buten (Airgas, cấp độ CP, áp suất không gian hơi 227527 Pa (33 psig), >99% khối lượng) và được tăng áp lại đến 103421 Pa (15 psig) bằng 1-buten. Bình phản ứng được xả lại đến 68947,6 Pa (10 psig) để loại bỏ argon dư. SBO được khuấy ở tốc độ 350 vòng/phút và 9-15°C dưới áp suất 124106-193053 Pa (18-28 psig) 1-buten đến khi 3 mol 1-buten cho mỗi liên kết SBO olefin được chuyển vào bình phản ứng (~ 2,2 kg 1-buten trong 4-5 giờ).

Dung dịch toluen chứa [1,3-bis-(2,4,6-trimetylphenyl)-2-imidazolidinyliden]-

dicloruteni(3-metyl-2-butenyliden)(trixyclohexylphosphin) (C827, nguyên liệu) được điều chế trong bình áp suất Fischer-Porter bằng cách hòa tan 130 mg chất xúc tác trong 30 g toluen (10 mol ppm cho mỗi mol liên kết olefin của SBO). Hỗn hợp chất xúc tác được bổ sung vào bình phản ứng qua ống nhúng của bình phản ứng bằng cách nén không gian hơi bên trong bình Fischer-Porter bằng argon đến 34738-413685 Pa (50-60 psig). Bình Fischer-Porter và ống nhúng được rửa bằng toluen bổ sung (30 g). Hỗn hợp phản ứng được khuấy trong 2,0 giờ ở 60°C và sau đó được để mát đến nhiệt độ xung quanh trong khi khí trong không gian hơi được xả.

Sau khi áp suất được làm giảm, hỗn hợp phản ứng được chuyển vào bình đáy tròn chứa đất sét tẩy trắng (đất sét Flo® B80 CG tinh khiết, sản phẩm của Oil-Dri Corporation of America, 2% khối lượng/khối lượng SBO, 58 g) và thanh khuấy từ. Hỗn hợp phản ứng được khuấy ở 85°C trong argon. Sau 2 giờ, trong thời gian đó lượng 1-buten còn lại bất kỳ được cho phép xả, hỗn hợp phản ứng nguội đến 40°C và được lọc qua frit thủy tinh. Phần phân ước của hỗn hợp sản phẩm được chuyển este hóa bằng 1% khối lượng/khối lượng NaOMe trong metanol ở 60°C. Bằng sắc ký khí (GC), dung dịch này chứa: metyl 9-dexenoat (22% khối lượng), metyl 9-dodexenoat (16% khối lượng), dimetyl 9-octadexendioat (3% khối lượng) và metyl 9-octadexenoat (3% khối lượng).

Các kết quả này là tốt hơn so với hiệu suất tính được cho hỗn hợp cân bằng theo lý thuyết: metyl 9-dexenoat (23,4% khối lượng), metyl 9-dodexenoat (17,9% khối lượng), dimetyl 9-octadexendioat (3,7% khối lượng) và metyl 9-octadexenoat (1,8% khối lượng).

Ví dụ 1B. Nói chung là tuân theo quy trình của ví dụ 1A với 1,73 kg SBO và 3 mol 1-buten/liên kết đôi SBO. Phần phân ước của hỗn hợp sản phẩm được chuyển este hóa với natri metoxit trong metanol như đã mô tả trên đây. Các sản phẩm (theo GC) là: metyl 9-dexenoat (24% khối lượng), metyl 9-dodexenoat (18% khối lượng), dimetyl 9-octadexendioat (2% khối lượng) và metyl 9-octadexenoat (2% khối lượng).

Ví dụ 1C. Nói chung là tuân theo quy trình theo ví dụ 1A với 1,75 kg SBO và 3 mol 1-buten/liên kết đôi SBO. Phần phân ước của hỗn hợp sản phẩm được chuyển este hóa với natri metoxit trong metanol như đã mô tả trên đây. Các sản phẩm (theo GC) là: metyl 9-dexenoat (24% khối lượng), metyl 9-dodexenoat (17% khối lượng), dimetyl 9-octadexendioat (3% khối lượng) và metyl 9-octadexenoat (2% khối lượng).

Ví dụ 1D. Nói chung là tuân theo quy trình theo ví dụ 1A với 2,2 kg SBO và 3 mol 1-buten/liên kết đôi SBO. Thêm vào đó, toluen được sử dụng để chuyển chất xúc tác (60 g) được thay thế bằng SBO. Phần phân ước của hỗn hợp sản phẩm được chuyển este hóa với natri metoxit trong metanol như đã mô tả trên đây. Các sản phẩm (theo GC) là: metyl 9-dexenoat (25% khối lượng), metyl 9-dodexenoat (18% khối lượng), dimetyl 9-octadexendioat (3% khối lượng) và metyl 9-octadexenoat (1% khối lượng).

Ví dụ 1E. Tách olefin từ triglyxerit biến đổi. Bình đáy tròn 12 L được lắp với thanh khuấy từ, vỏ gia nhiệt và bộ điều chỉnh nhiệt độ được nạp sản phẩm phản ứng kết hợp từ các ví dụ 1A-1D (8,42 kg). Bộ ngưng tụ làm mát có cửa vào chân không được gắn vào cổ giữa của bình và một bình nhận được nối với bộ ngưng tụ này. Các hydrocacbon dễ bay hơi (olefin) được loại bỏ khỏi sản phẩm phản ứng bằng cách chưng cất chân không. Nhiệt độ bình: 22°C-130°C; nhiệt độ đầu chưng cất: 19°C-70°C; áp suất: 2000-160 μ torr. Sau khi loại bỏ các hydrocacbon dễ bay hơi, còn lại 5,34 kg cặn không bay hơi. Phần phân ước của hỗn hợp sản phẩm không bay hơi được chuyển este hóa với natri metoxit trong metanol như đã mô tả trên đây. Các sản phẩm (theo GC) là: metyl 9-dexenoat (32% khối lượng), metyl 9-dodexenoat (23% khối lượng), dimetyl 9-octadexendioat (4% khối lượng) và metyl 9-octadexenoat (5% khối lượng). Hỗn hợp này còn được gọi là “UTG-0.” (Sản phẩm tương tự được tạo ra từ dầu cọ được gọi là “PUTG-0”.)

Ví dụ 1F. Phản ứng metanol phân triglyxerit biến đổi. Bình đáy tròn 12 L được lắp với thanh khuấy từ, bộ ngưng tụ, vỏ gia nhiệt, đầu đo nhiệt độ và bộ chuyển đổi khí được nạp bằng natri metoxit trong metanol (1% khối lượng/khối lượng, 4,0 L) và hỗn hợp sản phẩm không bay hơi được tạo ra trong Ví dụ 1E (5,34 kg). Hỗn hợp không đồng nhất màu vàng nhạt tạo thành được khuấy ở 60°C. Sau 1 giờ, hỗn hợp chuyển sang đồng nhất và có màu cam (pH = 11). Sau 2 giờ phản ứng, hỗn hợp này được để nguội đến nhiệt độ xung quanh và tạo thành hai lớp. Pha hữu cơ được rửa với dung dịch nước metanol (50% thể tích/thể tích, 2 x 3 L), được tách và trung hòa bằng cách rửa với axit axetic băng trong metanol (1 mol HOAc/mol NaOMe) đến độ pH = 6,5. Năng suất: 5,03 kg.

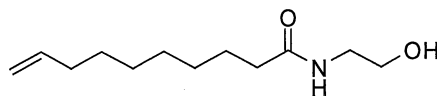
Ví dụ 1G. Tách các nguyên liệu metyl este. Bình đáy tròn 12 L được lắp với que khuấy từ, cột đã nạp và bộ điều khiển nhiệt độ được nạp bằng hỗn hợp metyl este được tạo ra trong ví dụ 1F (5,03 kg), và bình này được đặt trong vỏ gia nhiệt. Cột thủy tinh

kích thước 2" x 36" (5cm x 90cm) và chứa các chi tiết hình yên bằng thép không gỉ Pro-Pak™ kích thước 0,16" (0,4cm) (Cannon Instrument Co.). Cột được gắn vào đầu chung cất phân đoạn mà bình 1 L đã cân trước được lắp vào đó để thu gom các phân đoạn. Bước chưng cất được thực hiện trong chân không (0,013-0,016 Pa (100-120 μ torr)). Tỷ lệ hồi lưu 1:3 được sử dụng để tách methyl 9-dexenoat ("C₁₀₋₀") và methyl 9-dodexenoat ("C₁₂₋₀"). Mẫu được thu gom trong khi chưng cất, các điều kiện chưng cất và thành phần của các phân đoạn (theo GC) được thể hiện trong Bảng 1. Tỷ lệ hồi lưu 1:3 chỉ 1 giọt được thu gom cho mỗi 3 giọt được trả lại cột chưng cất. Kết hợp các phân đoạn thích hợp tạo thành methyl 9-dexenoat (1,46 kg, độ tinh khiết 99,7%) và methyl 9-dodexenoat (0,55 kg, độ tinh khiết >98%).

Các phân đoạn chưng cất #	Nhiệt độ đầu (°C)	Nhiệt độ bình (°C)	Chân không (μ torr)	Khối lượng (g)	C ₁₀₋₀ (% khối lượng)	C ₁₂₋₀ (% khối lượng)
1	40-47	104-106	110	6,8	80	0
2	45-46	106	110	32,4	99	0
3	47-48	105-110	120	223,6	99	0
4	49-50	110-112	120	283	99	0
5	50	106	110	555	99	0
6	50	108	110	264	99	0
7	50	112	110	171	99	0
8	51	114	110	76	97	1
9	65-70	126-128	110	87	47	23
10	74	130-131	110	64	0	75
11	75	133	110	52,3	0	74
12	76	135-136	110	38	0	79
13	76	136-138	100	52,4	0	90
14	76	138-139	100	25,5	0	85
15	76-77	140	110	123	0	98
16	78	140	100	426	0	100

Quy trình tổng hợp amit:

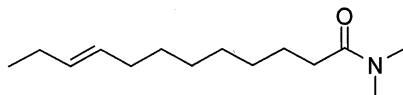
C₁₀₋₂₈: C₁₀ MEA amit



Bình đáy tròn được lắp với thiết bị sục nitơ, cặp nhiệt điện, vỏ gia nhiệt, thiết bị khuấy và bể chưng cất Dean-Stark được nạp nguyên liệu methyl este C₁₀₋₀ (129,8 g, 0,703 mol) và monoetanolamin ("MEA," 43,8 g, 0,718 mol). Hỗn hợp được gia nhiệt đến 60°C. Natri metoxit (2,22 mL dung dịch 30% khối lượng trong metanol, 0,012 mol)

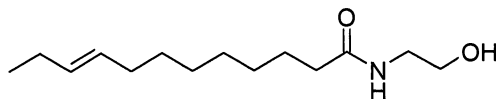
được bổ sung vào bình, và phản ứng tỏa nhiệt đến $\sim 80^{\circ}\text{C}$. Sau đó hỗn hợp được gia nhiệt đến 100°C và được giữ trong 2,5 giờ. Bình phản ứng được làm nguội đến 90°C và bẫy chưng cất Dean-Stark được lấy ra. Chân không được áp dụng tăng dần đến 20 mm Hg trong 0,5 giờ. Chân không được giữ ở 20 mm Hg trong 0,5 giờ, sau đó ở 1,4 mm Hg trong 1,0 giờ để loại bỏ metanol dư. Phổ ^1H NMR chỉ ra sự chuyển hóa gần như hoàn toàn như được đánh giá dễ dàng bằng sự mất tín hiệu methyl este $\text{CH}_3\text{O}-$ ở khoảng 3,6 ppm. MEA tự do, được xác định bằng cách chuẩn độ, là 0,61%.

C₁₂₋₂₅: C₁₂ DMA amit



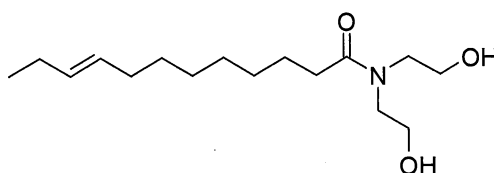
Bình đáy tròn được nạp bằng nguyên liệu methyl este C12-0 (900,0 g, 4,22 mol) và nguyên liệu này được gia nhiệt đến 60°C . Bình phản ứng được đậy kín và chân không được sử dụng trong 0,5 giờ để làm khô/khử khí nguyên liệu này. Bình phản ứng được nạp lại bằng nitơ, và sau đó natri metoxit (30 g dung dịch 30% trong metanol) được bổ sung vào bằng xylanh. Chân không tĩnh ($-30''$ Hg) được thiết lập, và sau đó dimetylamin (“DMA”, 190,3 g, 4,22 mol) được bổ sung chậm vào qua ống nhúng dưới bề mặt. Khi áp suất cân bằng, bình phản ứng được mở vào khoảng không nitơ ở phía trên và nhiệt độ được gia tăng 70°C trong 1 giờ. Bình phản ứng sau đó được để nguội đến nhiệt độ phòng và việc bổ sung DMA được dừng lại. Việc gia nhiệt tiếp tục đến 80°C và DMA được đưa vào chậm bằng cách sục dưới bề mặt và giữ trong 2,0 giờ. Sau đó nhiệt độ được gia tăng đến 90°C và được giữ trong 1,0 giờ. Phổ ^1H NMR chỉ ra sự chuyển hóa $> 98\%$. Hỗn hợp này được làm nguội đến 75°C và chân không hoàn toàn được sử dụng để tách metanol và DMA dư. Chất xúc tác được dập tắt bằng cách bổ sung dung dịch nước axit sulfuric 50% (16,3 g) và hỗn hợp này được khuấy mạnh trong 10 phút. Nước khử ion (200 mL) được bổ sung vào và toàn bộ các thành phần được chuyển vào bình hút đáy. Lớp nước được lấy ra. Việc rửa được lặp lại với 300 mL và sau đó là 150 mL nước khử ion. Khoảng 50 mL dung dịch NaCl 20% được bổ sung vào và hỗn hợp này được để lắng qua đêm. Lớp bên dưới được lấy ra và sản phẩm được chuyển lại vào bình phản ứng. Sản phẩm này được gia nhiệt đến 75°C và chân không được sử dụng để loại bỏ nước còn dư. Amit được thu hồi bằng cách chưng cất chân không ở 120°C . Phân đoạn amit được đặt dưới chân không hoàn toàn ở 135°C đến khi hàm lượng este thấp hơn 1%. Hàm lượng este cuối cùng: 0,7%. Năng suất: 875 g (91,9%).

C₁₂₋₃₀: C₁₂ MEA amit



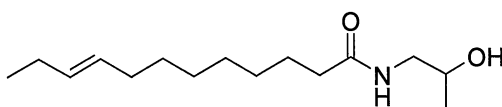
Nói chung là tuân theo quy trình được sử dụng để tạo ra C₁₀₋₂₈ bằng cách sử dụng nguyên liệu metyl este C12-0 (125,1 g, 0,596 mol), monoetanolamin (37,2 g, 0,608 mol) và natri metoxit (2,14 mL dung dịch 30% khối lượng trong metanol, 0,011 mol). Phổ ¹H NMR chỉ ra sự chuyển hóa gần như hoàn toàn. MEA tự do: 0,71%.

C₁₂₋₃₁: C₁₂ DEA amit



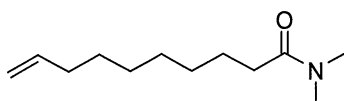
Nói chung là tuân theo quy trình được sử dụng để tạo ra C₁₀₋₂₈ bằng cách sử dụng nguyên liệu metyl este C12-0 (124,7 g, 0,587 mol), dietanolamin (62,9 g, 0,598 mol) và natri metoxit (2,14 mL dung dịch 30% khối lượng trong metanol, 0,011 mol). Thời gian phản ứng được gia tăng đến 9,5 giờ ở 100°C. Phổ ¹H NMR chỉ ra sự chuyển hóa gần như hoàn toàn. DEA tự do: 4,99%.

C₁₂₋₃₈: C₁₂ MIPA amit



Nói chung là tuân theo quy trình được sử dụng để tạo ra C₁₀₋₂₈ bằng cách sử dụng nguyên liệu metyl este C12-0 (126,7 g, 0,604 mol), monoisopropanolamin (46,3 g, 0,616 mol) và natri metoxit (2,17 mL dung dịch 30% khối lượng trong metanol, 0,012 mol). Phổ ¹H NMR chỉ ra rằng sản phẩm này có cấu trúc được mong đợi. MIPA tự do: 1,15%.

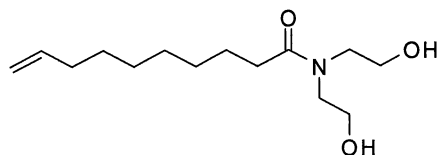
C₁₀₋₂₅: C₁₀ DMA amit



Bình đáy tròn được nạp bằng nguyên liệu metyl este C₁₀₋₀ (235 g) và hỗn hợp này được khử khí bằng nitơ. Natri metoxit (5 g dung dịch 30% trong metanol) được bổ sung

vào bằng xylanh và hỗn hợp này được khuấy trong 5 phút. Dimetylamin (67 g) được bổ sung chậm vào qua ống nhúng dưới bề mặt. Sau khi bổ sung, hỗn hợp này được gia nhiệt đến 60°C và được giữ qua đêm. Amit, C₁₀₋₂₅, được thu hồi bằng cách chưng cất chân không (120°C, 20 mm Hg). Năng suất: 241,2 g (96,3%). Trị số iod = 128,9 g I₂/100 g mẫu. ¹H NMR (CDCl₃), δ (ppm) = 5,8 (CH₂=CH-); 4,9 (CH₂=CH-); 2,8-3,0 (-C(O)-N(CH₃)₂); 2,25 (-CH₂-C(O)-). Hàm lượng este (theo ¹H NMR): 0,54%.

C₁₀₋₂₇: C₁₀ DEA amit

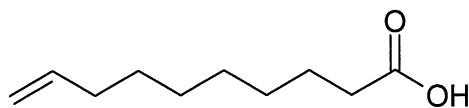


Nói chung là tuân theo quy trình được sử dụng để tạo ra C₁₀₋₂₈ bằng cách sử dụng nguyên liệu methyl este C₁₀₋₀ (96,8 g, 0,524 mol), dietanolamin (53,2 g, 0,506 mol) và natri metoxit (1,68 mL dung dịch 30% khối lượng trong metanol, 0,0080 mol). Phổ ¹H NMR chỉ ra sự chuyển hóa gần như hoàn toàn. DEA tự do: 5,54%.

Quy trình tổng hợp imidazolin:

Imidazolin được tổng hợp từ axit béo (C₁₀₋₃₆ và C₁₂₋₃₉) và DETA hoặc AEEA như được mô tả dưới đây.

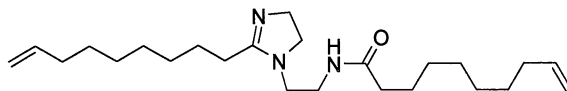
C₁₀₋₃₆: Axit béo C₁₀



Methyl este C₁₀₋₀ (390,2 g) được nạp vào bình đáy tròn được lắp với máy khuấy đũa và các thành phần được làm ấm đến 70°C. Kali hydroxit (dung dịch 16% trong glycerin, 523 g) được bổ sung vào. Hỗn hợp này được gia nhiệt đến 100°C và các hạt KOH bổ sung (35,10 g) được bổ sung vào. Sau khi khuấy 17 giờ, sắc ký khí chỉ ra sự chuyển hóa ~94% thành axit béo. KOH bổ sung (10 g) được bổ sung thêm vào và việc khuấy tiếp tục ở 100°C trong 4 giờ. Sự chuyển hóa theo GC là >97%. Hỗn hợp này được khuấy ở 100°C trong 4 giờ nữa, và sau đó được để nguội đến 80°C. Nước (400 mL) và dung dịch axit sulfuric 30% (500 mL) được bổ sung vào, và hỗn hợp này được khuấy trong 1 giờ. Sau đó pha nước được loại bỏ. Nước (500 mL) được bổ sung vào và việc gia nhiệt/khuấy được tiếp tục lại (đến 80°C) trong 0,5 giờ. Pha nước lại được loại bỏ.

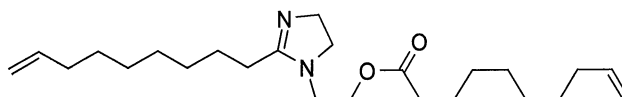
Quy trình rửa nước được lặp lại hai lần nữa (2 x 500 mL). Sản phẩm axit béo thô được tách trong chân không ở 80°C trong 2 giờ để loại bỏ nước và được sử dụng mà không cần tinh chế thêm. Năng suất: 357 g.

C₁₀₋₁₂: C₁₀ DETA amit



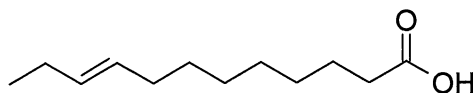
Bình đáy tròn được nạp bằng axit béo C₁₀₋₃₆ (310 g) và nguyên liệu này được khử khí bằng nitơ. Dietyltri-amin (“DETA”, 62,6 g) được bổ sung vào và hỗn hợp này được gia nhiệt từ 130°C đến 170°C trong 4 giờ và được khuấy (170 vòng/phút) trong dòng nitơ (175 mL/phút). Sau 18 giờ, việc chuẩn độ cho thấy 0,097 mili đương lượng/g axit béo tự do. Nhiệt độ được gia tăng đến 200°C trong 4 giờ. Việc chuẩn độ chỉ ra sự đóng vòng 96% để tạo ra C₁₀₋₁₂.

C₁₀₋₁₅: C₁₀ AEEA este



Bình đáy tròn được nạp bằng một nửa lượng axit béo C₁₀₋₃₆ cần thiết (117,5 g) và nguyên liệu này được khử khí bằng nitơ. 2-Aminoethyl-ethanolamin (“AEEA”, 69,5 g) và xylen (20,8 g) được bổ sung vào và hỗn hợp này được gia nhiệt nhanh đến 180°C. Nước được loại bỏ bằng cách sử dụng bể chưng cất Dean-Stark và phun nitơ dưới bề mặt (175 mL/phút) ở áp suất khí quyển. Hỗn hợp này được gia nhiệt trong 18 giờ ở 180°C. Axit béo còn lại (117,5 g) được bổ sung vào và nhiệt độ được gia tăng đến 190°C. Sau 6 giờ, việc chuẩn độ chỉ ra rằng phản ứng đã hoàn toàn. Hiệu suất: 94,6%.

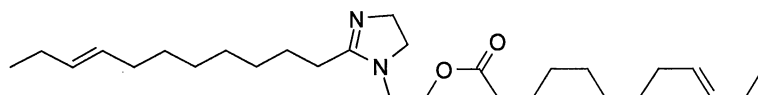
C₁₂₋₃₉: Axit béo C12



Nói chung là tuân theo quy trình được sử dụng để tạo ra axit béo C₁₀₋₃₆. Do đó, bình được nạp bằng glycerin (749 g) và hạt KOH (142 g) và được gia nhiệt đến 100°C đến khi KOH hòa tan. Sau khi làm nguội đến 75°C, methyl este C₁₂₋₀ (384 g, 2,084 mol) được bổ sung vào và hỗn hợp này được gia nhiệt đến 120°C. Việc gia nhiệt tiếp tục trong 4 giờ. GC chỉ ra là sự chuyển hóa đã hoàn toàn. Sau khi làm nguội đến 85°C, H₂SO₄

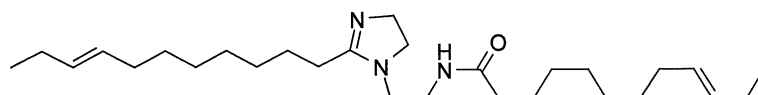
30% (1000 mL) được bổ sung toàn bộ vào trong một lần. Hỗn hợp hai pha được khuấy ở 85°C trong 0,5 giờ và pha nước được loại bỏ. Axit béo (C12-39) được rửa bằng nước (3 x 1000 mL) ở 85°C và được làm khô như được mô tả trước đây. Hợp chất này được sử dụng mà không cần tinh chế thêm. Năng suất: 346,2 g.

C₁₂₋₁₅: C₁₂ AEEA este



Bình đáy tròn được nạp bằng axit béo C₁₂₋₃₉ (250,0 g) và nguyên liệu này được khử khí bằng nitơ. AEEA (63,9 g) được bổ sung vào và hỗn hợp này được gia nhiệt từ 130°C đến 170°C trong 4 giờ và được khuấy (170 vòng/phút) trong dòng nitơ (175 mL/phút). Sau 22 giờ, việc chuẩn độ axit béo tự do chỉ ra sự chuyển hóa 93% thành C₁₂₋₁₅.

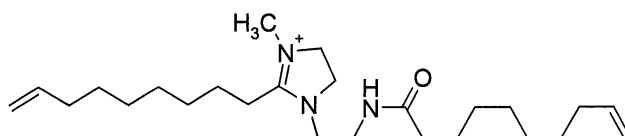
C₁₂₋₁₂: C₁₂ DETA amit



Metyl 9-dodexenoat ("C12-0", 273,3 g), DABCO (0,3450 g) và DETA (66,48 g) được nạp vào bình đáy tròn và hỗn hợp lỏng được phun bằng nitơ (175 mL/phút). Hỗn hợp này được gia nhiệt từ 100°C đến 170°C trong 2 giờ ở áp suất khí quyển. Sau 4,5 giờ ở 170°C, chân không (90 mm Hg) được sử dụng và hỗn hợp được gia nhiệt thêm 6 giờ nữa. Sản phẩm chưng cất thu được (44,3 g) bao gồm khoảng 2 g DETA. DETA thêm nữa (2 g) được bổ sung vào bình phản ứng và việc gia nhiệt tiếp tục ở 170°C trong 5 giờ ở 400 mm Hg. Nhiệt độ được tăng đến 200°C trong chân không cải tiến (50 mm Hg). Sau 4 giờ, không có sản phẩm chưng cất. Axit p-toluensulfonic được bổ sung vào (để gây ra sự đóng vòng cho imidazolin) và hỗn hợp được gia nhiệt lại (200°C, 50 mm Hg) trong 22 giờ. Phân tích bằng cách chuẩn độ chỉ ra rằng sự đóng vòng là 81%.

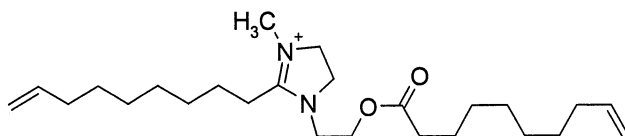
Phản ứng tạo bậc bốn của imidazolin:

C₁₀₋₁₃: C₁₀ DETA quat



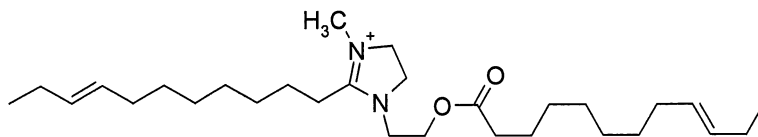
Bình đáy tròn được nạp bằng imidazolin C₁₀₋₁₂ (202,1 g), được khử khí bằng nito và được gia nhiệt đến 75°C. Dimetyl sulfat (“DMS”, 60,6 g) được bổ sung vào bằng phễu bổ sung kèm theo làm nguội để giữ nhiệt độ phản ứng ở ~80°C. Sau khi hoàn thành việc bổ sung DMS, hỗn hợp được giữ ở 80°C trong 1 giờ. Amin tự do (bằng chuẩn độ axit percloric): 0,067 mili đương lượng/g. Rượu isopropylic (IPA) (13,9 g) được bổ sung vào và hỗn hợp này được gia nhiệt đến 85°C trong 1 giờ để phá hủy DMS chưa phản ứng bất kỳ.

C₁₀₋₁₆: C₁₀ AEEA quat



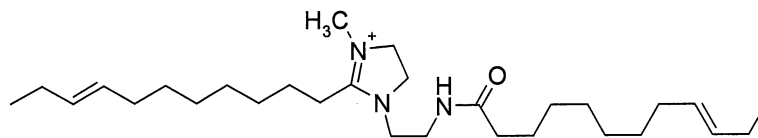
Nói chung là tuân theo quy trình được sử dụng để tạo ra C₁₀₋₁₃ với imidazolin C₁₀₋₁₅ (109,6 g), DMS (12,15 g) và IPA (6,4 g). Amin tự do: 0,08 mili đương lượng/g.

C₁₂₋₁₆: C₁₂ AEEA quat



Nói chung là tuân theo quy trình được sử dụng để tạo ra C₁₀₋₁₃ với imidazolin C₁₂₋₁₅ (112,3 g), DMS (11,0 g) và IPA (6,5 g). DMS được bổ sung vào chia làm hai lần (10,8 g và 0,2 g) với tổng thời gian gia nhiệt là 3 giờ ở 80°C. Amin tự do: 0,067 mili đương lượng/g.

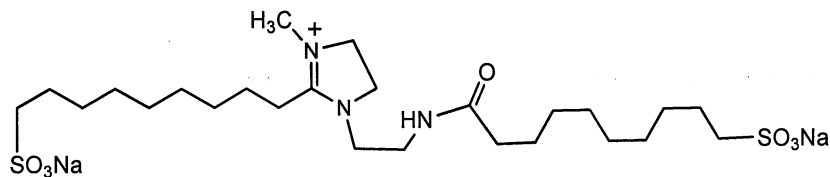
C₁₂₋₁₃: C₁₂ DETA quat



Bình được lắp với bộ ngưng tụ, cửa nạp nito, cặp nhiệt điện và cổng cho bình bổ sung được nạp bằng imidazolin C₁₂₋₁₂ (212,1 g). Các thành phần được gia nhiệt đến 80°C và DMS (59,3 g) được bổ sung vào qua bình bổ sung với giá trị chuẩn độ axit percloric (PAT) đích là 0,065. Nhiệt độ được tăng đến 85°C và tiếp tục khuấy trong 1 giờ. Mẫu được lấy ra và được chuẩn độ cho PAT (phát hiện: 0,045). Rượu isopropylic (30,4 g) được bổ sung vào và hỗn hợp này được khuấy trong 1 giờ.

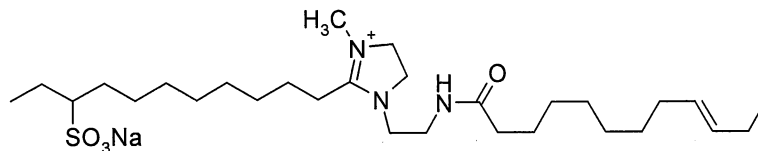
Phản ứng sulfit hóa:

C₁₀₋₁₄: C₁₀ DETA quat sulfonat



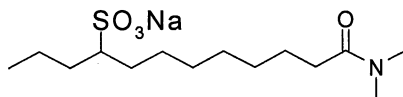
Bình đáy tròn được nạp bằng natri metabisulfit (78,48 g) và nước khử ion (176 g). Độ pH được điều chỉnh đến 6,6 bằng natri hydroxit 50%. Hỗn hợp này được gia nhiệt đến 75°C và rượu isopropylic (117 g) và t-butylperoxybenzoat (TBB, 0,2 mL) được bổ sung vào toàn bộ trong một lần. Sau 10 phút, olefin C₁₀₋₁₃ (117,4 g) được bổ sung vào, sau đó là TBB còn lại (0,58 mL). Sau 1 giờ, độ pH tăng đến 7,7 và được làm giảm xuống 6,6 bằng cách bổ sung khí SO₂. Sau 0,5 giờ, độ pH tăng đến 7,1 và được làm giảm xuống 6,5 bằng SO₂. Hỗn hợp này được khuấy ở 75°C trong 1,5 ngày, điều chỉnh độ pH hai lần nữa bằng SO₂ đến 6,5. Phổ ¹H NMR thể hiện sự biến mất của tín hiệu olefin, chỉ ra sự chuyển hóa hoàn toàn thành disulfonat.

C₁₂₋₁₄: C₁₂ DETA quat sulfonat



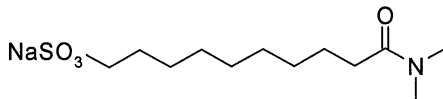
C₁₂ DETA quat (C₁₂₋₁₃, 126,1 g), IPA (126,1 g) và t-butylperoxybenzoat (2,5 g) được nạp vào bình đáy tròn. Hỗn hợp được gia nhiệt đến 75°C. Dung dịch chứa natri metabisulfit (37,5 g), natri sulfit (7,2 g), nước khử ion (190,0 g) và t-butylperoxybenzoat (1,2 g) được nạp vào phễu bổ sung, và sau đó được bổ sung từng giọt vào hỗn hợp phản ứng, hỗn hợp này được giữ ở 75°C trong 16 giờ. IPA được loại bỏ bằng cách làm bay hơi quay. Phổ ¹H NMR cho thấy sự chuyển hóa 75%. Hàm ẩm được điều chỉnh đến ~50% bằng cách bổ sung nước. (Chú ý: cấu trúc được chỉ ra trên đây cho thấy sự sulfonat hóa một vị trí duy nhất, nhưng người có hiểu biết trung bình sẽ hiểu rõ là ít nhất một số sản phẩm này là kết quả của phản ứng sulfonat hóa ở cả hai liên kết đôi cacbon-cacbon.)

C₁₂₋₂₉: C₁₂ DMA amit sulfonat



Natri metabisulfit (43,9 g), natri sulfit (1,45 g), rượu isopropylic (656,5 g), amit C12-25 (101,0 g) và nước (606 g) được nạp vào bình đáy tròn và độ pH được điều chỉnh đến 6,5 bằng kiềm. t-Butylperoxybenzoat (TBB, 0,43 mL) được bổ sung vào và hỗn hợp này được gia nhiệt đến 75°C. Sau 16 giờ, sự chuyển hóa là khoảng 50% theo ^1H NMR. TBB thêm nữa (0,44 mL) được bổ sung vào và hỗn hợp này được gia nhiệt ở 75°C trong 8 giờ. Sau 2 ngày ở nhiệt độ phòng, TBB thêm nữa (0,2 mL) được bổ sung vào và hỗn hợp này được gia nhiệt đến 75°C. Độ pH (5,8) được điều chỉnh đến 7,2 bằng kiềm và sau đó bằng SO_2 xuống 7,0. Sau 16 giờ, sự chuyển hóa là khoảng 70%. IPA được loại bỏ và hai lớp tạo thành được tách ra. Pha trên cùng (amit chưa phản ứng, ~52 g) được loại bỏ. Phổ NMR của pha dưới cùng thể hiện tỷ lệ của sản phẩm sulfonat so với olefin khởi đầu là 94:6% mol.

C₁₀₋₂₆: C₁₀ DMA sulfonat



Lưu huỳnh trioxit (23,6 g) được bổ sung từng giọt vào amit C₁₀₋₂₅ không no (48,6 g) trong thiết bị làm bay hơi ở tốc độ hữu hiệu để duy trì nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng 35-40°C. Sự bốc khói ban đầu trong không gian hơi của bình phản ứng là tối thiểu. Khoảng giữa quá trình bổ sung SO_3 , sản phẩm phản ứng trở nên quá nhớt để khuấy được. Bình phản ứng được lắp với bể đá khô/axeton và sản phẩm được pha loãng bằng metylen clorua (50 mL) để hỗ trợ việc khuấy. Nhiệt độ phản ứng được duy trì trong khoảng từ 20°C đến 25°C. Metylen clorua thêm nữa (20 mL) được bổ sung vào trong khi bổ sung SO_3 để duy trì độ lỏng. Cuối giai đoạn bổ sung, bình phản ứng được súc bằng nitơ trong 5 phút. Tổng thời gian bổ sung: 45 phút. Sản phẩm màu vàng nâu (104,76 g) được chuyển vào bình đáy tròn, và dung môi được loại bỏ trong chân không (~40°C, 2 giờ). Axit sulfonic tạo thành được chuyển hóa ở 45°C trong 30 phút. Năng suất: 71,4 g.

Dung dịch nước natri hydroxit (75 g dung dịch 10,7%) được bổ sung vào axit sulfonic khô. Độ pH được điều chỉnh nếu cần. Khi đã hòa tan, hỗn hợp này được chuyển

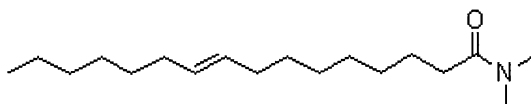
vào bình được lắp với thiết bị khuấy cơ học. Nước (78,4 g) và dung dịch nước NaOH (24,6 g dung dịch 50%) được bổ sung vào. Hỗn hợp này được gia nhiệt đến 95°C qua đêm, duy trì độ pH = 7 với dung dịch nước NaOH 50% và sau đó làm nguội.

Điều chế nguyên liệu metyl 9-hexadexenoat ("C₁₆₋₀")



Nói chung là tuân theo quy trình của ví dụ 1A ngoại trừ 1-octen được chuyển vị chéo với dầu đậu tương thay vì 1-buten. Các sản phẩm phản ứng kết hợp sau đó được tách bằng cách phun khí như được mô tả trong ví dụ 1E để loại bỏ phân đoạn hydrocacbon không no dễ bay hơi hơn khỏi phân đoạn dầu đã biến đổi. Quy trình của ví dụ 1F được sử dụng để chuyển hóa phân đoạn dầu biến đổi thành hỗn hợp metyl este bao gồm metyl 9-hexadexenoat. Chúng cất phân đoạn ở áp suất giảm được sử dụng để tách sản phẩm mong muốn, metyl 9-hexadexenoat từ các metyl este khác.

C₁₆₋₁₄: C₁₆ DMA amit

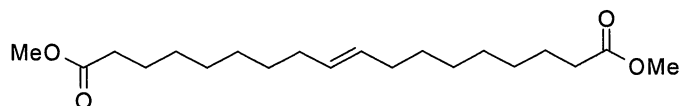


Metyl este C₁₆₋₀ (502 g, 1,8 mol) được nạp vào bình được lắp với thiết bị khuấy cơ học, cặp nhiệt điện, đồng hồ đo chân không và nhánh bên chung cất. Nguyên liệu được gia nhiệt đến 50°C và chân không hoàn toàn được sử dụng trong 30 phút để làm khô và khử khí hệ thống. Bình được nạp đầy lại bằng nitơ và natri metoxit (dung dịch 30% trong metanol, 20 g) được nạp bằng xylanh. Hỗn hợp này được khuấy 5 phút và sau đó áp suất được giảm đến khoảng -25" Hg. Bình được đậy kín dưới chân không tĩnh và việc bổ sung dimethylamin (DMA) qua ống nhúng dưới bề mặt được bắt đầu. Khi áp suất trong bình cân bằng, nhánh bên chung cất được nối với bình tách nước/máy sục khí và tiếp tục nạp ở áp suất khí quyển, điều chỉnh tốc độ bổ sung để làm giảm thiểu sự lọt khí (được thể hiện bằng sự sủi bọt trong tháp hấp thụ). Khi DMA đã được nạp đến mức dư nhẹ, bình này được khuấy trong 3 giờ ở 60°C trong nitơ. Phân tích ¹H NMR chỉ ra sự tiêu thụ hoàn toàn metyl este, và hỗn hợp này được làm nguội đến nhiệt độ phòng qua đêm. Hỗn hợp này được gia nhiệt lại đến 65°C và được tách bằng cách hút chân không để loại bỏ DMA và MeOH dư. Khi việc tách đã hoàn thành, bình được nạp đầy lại bằng nitơ. HCl đặc được bổ sung từng phần vào đến khi que thử độ pH đã làm ẩm

chỉ ra độ pH axit nhẹ. Sau khi khuấy 15 phút, hỗn hợp đã trung hòa được rửa bằng nước (3 x 200 mL), bổ sung NaCl 20% nếu cần để tạo thuận lợi cho việc tách pha. Sản phẩm đã rửa được gia nhiệt đến 65°C và chân không được tác dụng chậm để loại bỏ nước. Khi việc tách hoàn thành, bình này được nạp đầy lại bằng nitơ và sản phẩm đã tách được lọc qua nút silicagel trên thủy tinh frit để loại bỏ kết tủa mịn. Sản phẩm này vẫn đục, và nó được pha loãng bằng etyl axetat và được lọc lại qua miếng Celite, tạo ra chất lỏng trong suốt màu vàng. Các chất dễ bay hơi được loại bỏ bằng thiết bị làm bay hơi quay, sau đó trong chân không cao, tạo ra dimetylamit C16-14 dưới dạng dầu màu vàng nhạt (509,4 g; hiệu suất 96,8%). Phân tích ^1H NMR là phù hợp với cấu trúc đích và chỉ ra là còn lại 0,8% metyl este. Phân tích thêm chỉ ra: độ ẩm: 0,04%; trị số iot: 89,3 g $\text{I}_2/100$ g mẫu.

Quy trình tổng hợp nguyên liệu:

Điều chế dimetyl 9-octadecen-1,18-dioat (“Mix-0” hoặc “C18-0”)



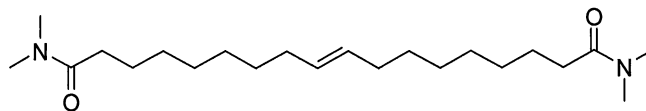
Tám mẫu metyl 9-dodecenoat (10,6 g mỗi mẫu, xem Bảng 2) được làm ấm đến 50°C và được khử khí bằng argon trong 30 phút. Chất xúc tác chuyển vị ([1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinyliden]dicloruteni(3-metyl-2-butenyliden)-(trixyclohexylphosphin), sản phẩm của Materia) được bổ sung vào metyl 9-dodecenoat (lượng được chỉ ra trong bảng 2) và chân không được tác dụng để tạo ra áp suất <1 mm Hg. Hỗn hợp phản ứng được cho tự chuyển vị trong thời gian đã báo cáo. Phân tích bằng sắc ký khí chỉ ra là dimetyl 9-octadecen-1,18-dioat được tạo ra với các hiệu suất được báo cáo trong bảng 2. “Mix-0” là hỗn hợp 80:20 đồng phân *trans*/đồng phân *cis* thu được từ hỗn hợp phản ứng. Quy trình kết tinh tạo ra toàn bộ nguyên liệu là chất đồng phân *trans*, “C₁₈₋₀.”

Bảng 2. Phản ứng tự chuyển vị của metyl 9-dodecanoat			
Mẫu	Nạp chất xúc tác (ppm mol/mol)*	Thời gian phản ứng (giờ)	C ₁₈₋₀ (% diện tích GC)
A	100	3	83,5
B	50	3	82,5
C	25	3	83,0
D	10	3	66,2
E	15	4	90,0
F	13	4	89,9
G	10	4	81,1

H	5	4	50,9
* ppm mol chất xúc tác/mol metyl 9-dodexenoat			

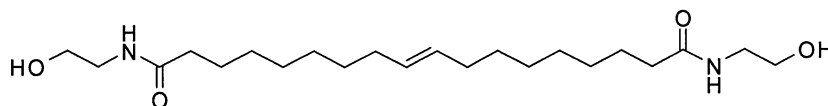
Amit từ C₁₈ diaxit:

MIX-39: C₁₈ DiDMA amit (80:20 *trans*-/*cis*-)



Bình đáy tròn được nạp bằng metyl este Mix-0 (250,0 g, 0,73 mol) và nguyên liệu này được gia nhiệt đến 50°C. Natri metoxit (10 g dung dịch 30% trong metanol) được bổ sung vào bằng xylanh. Bình phản ứng được đậy kín và chân không tĩnh (-25" Hg) được thiết lập. Dimetylamin (80 g) được bổ sung chậm vào qua ống nhúng dưới bề mặt. Nhiệt độ phản ứng được tăng đến 55°C và được giữ trong ~9 giờ. Este còn lại (theo ¹H NMR): < 0,8%. Chân không hoàn toàn được áp dụng để tách metanol và DMA dư bằng cách phun khí. Chất xúc tác được dập tắt bằng cách bổ sung dung dịch nước axit sulfuric 50% (5,4 g). Chân không được áp dụng để loại nước. Sản phẩm được pha loãng trong cloroform và được lọc qua Celite. Cloroform được loại bỏ bằng cách làm bay hơi quay và sản phẩm được làm khô qua đêm trong chân không hoàn toàn. ¹H NMR chỉ ra sự chuyển hóa gần như hoàn toàn của nhóm metyl este thành nhóm dimetyl amit như được chứng minh bằng tín hiệu metyl este CH₃O- không đáng kể ở khoảng 3,6 ppm và các vạch đơn amit CH₃ được dự kiến ở 2,9-3 ppm.

C₁₈₋₄₁: C₁₈ DiMEA amit (100% *trans*-)



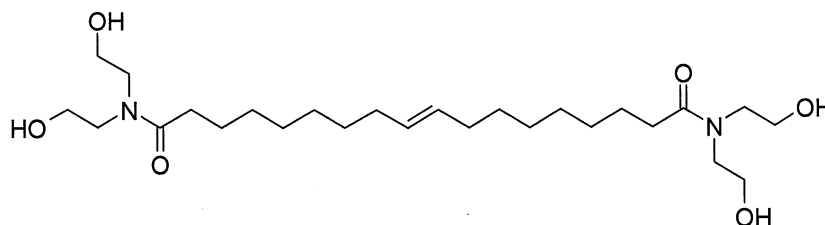
Bình đáy tròn được lắp với thiết bị phun nitơ, cặp nhiệt điện, vỏ gia nhiệt, thiết bị khuấy và bể chưng cất Dean-Stark được nạp bằng dibazơ este C₁₈₋₀ (129,9 g, 0,763 mol) và monoetanolamin (47,5 g, 0,778 mol). Hỗn hợp được gia nhiệt đến 60°C. Natri metoxit (2,23 mL dung dịch 30% khối lượng trong metanol, 0,012 mol) được bổ sung vào bình này. Bình phản ứng được gia nhiệt đến 70°C, nhiệt độ tăng vọt lên ~90°C và hỗn hợp tạo thành khối rắn. Bình phản ứng được gia nhiệt đến 155°C, và sau đó chất rắn này nóng chảy, bình phản ứng được giữ ở 155°C trong 1 giờ. Bể được lấy ra và chân không được cải tiến tăng dần đến 50 mm Hg trong 0,5 giờ, sau đó giữ trong 1,5 giờ. Sản

phẩm được tạo bông bằng cách rót amit nóng chảy lên tấm nhôm mỏng, để nó hóa cứng, và sau đó bóc nó ra khỏi tấm này. ^1H NMR chỉ ra sự chuyển hóa gần như hoàn toàn. MEA tự do (bằng cách chuẩn độ): 1,70%.

MIX-41: C₁₈ DiMEA amit (80:20 *trans*-/*cis*-)

Thiết bị được sử dụng để tạo ra C18-41 được nạp bằng dibazơ este Mix-0 (129,9 g, 0,760 mol) và monoetanolamin (47,4 g, 0,776 mol). Hỗn hợp này được gia nhiệt đến 150°C và được giữ qua đêm. Monoetanolamin thêm nữa (1,0 g) được bổ sung vào và được cho phản ứng trong 1 giờ. Tổng thời gian phản ứng: 24 giờ. Chân không hoàn toàn được sử dụng trong 3,0 giờ để loại bỏ metanol còn lại và MEA dư. Sản phẩm được tạo bông như đã mô tả trên đây. ^1H NMR chỉ ra sự chuyển hóa gần như hoàn toàn. MEA tự do: 0,92%.

C₁₈₋₄₂: C₁₈ DiDEA amit (100% *trans*-)

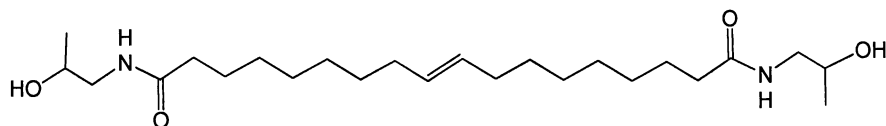


Nói chung là tuân theo quy trình được sử dụng để tạo ra C₁₈₋₄₁ với dibazơ este C₁₈₋₀ (106,1 g, 0,623 mol) và dietanolamin (66,8 g, 0,636 mol). Hỗn hợp này được gia nhiệt đến 60°C và natri metoxit (1,82 mL dung dịch 30% khối lượng trong metanol, 0,010 mol) được bổ sung vào. Hỗn hợp này được gia nhiệt đến 100°C và được giữ trong 8,5 giờ. Sau khi làm nguội đến 70°C, chân không hoàn toàn được sử dụng trong 0,5 giờ để loại bỏ metanol còn lại. ^1H NMR chỉ ra sự chuyển hóa gần như hoàn toàn. DEA tự do: 6,71%.

MIX-42: C₁₈ DiDEA amit (80:20 *trans*-/*cis*-)

Nói chung là tuân theo quy trình được sử dụng để tạo ra C₁₈₋₄₂ với dibazơ este Mix-0 (109,7 g, 0,644 mol) và dietanolamin (69,1 g, 0,657 mol). Hỗn hợp được gia nhiệt ở 100°C trong 5 giờ, sau đó được làm nguội và được tách bằng cách phun khí như đã mô tả trên đây. ^1H NMR chỉ ra sự chuyển hóa gần như hoàn toàn. DEA tự do: 6,71%.

C₁₈₋₆₆: C₁₈ DiMIPA amit (100% *trans*-)



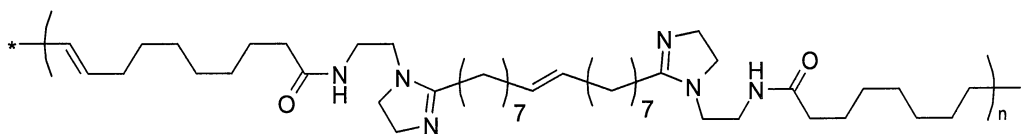
Thiết bị được sử dụng để tạo ra C₁₈₋₄₁ được nạp bằng monoisopropanolamin (54,1 g, 0,720 mol), được gia nhiệt đến 80°C. Dibazơ este C₁₈₋₀ (120,2 g, 0,706 mol) được nạp vào bình phản ứng qua phễu rót bột trong khi làm tăng nhiệt độ bình phản ứng đến 100°C. Thiết bị phun nitơ được sử dụng để hỗ trợ việc loại bỏ metanol. Nhiệt độ bình phản ứng được tăng đến 130°C và được giữ trong 5 giờ, để nguội, sau đó gia nhiệt lại đến 135°C và được giữ qua đêm. Sau khi tách bằng chân không, sản phẩm được tạo bông bằng cách rót amit nóng chảy lên lá kim loại như đã mô tả trên đây. ¹H NMR chỉ ra sự chuyển hóa gần như hoàn toàn. MIPA tự do: 0,33%.

MIX-66: C₁₈ DiMIPA amit (80:20 *trans-/cis-*)

Nói chung là tuân theo quy trình được sử dụng để tạo ra C₁₈₋₆₆ với dibazơ este MIX-0 (128,1 g, 0,750 mol) và monoisopropanolamin (57,5 g, 0,765 mol). Hỗn hợp này được gia nhiệt đến 130-135°C và được giữ qua đêm. Phổ ¹H NMR chỉ ra sự chuyển hóa gần như hoàn toàn. MIPA tự do: 0,65%.

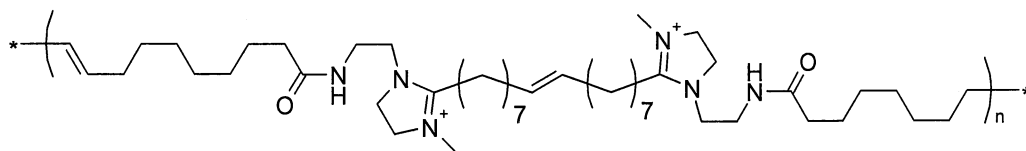
Imidazolin và các dẫn xuất từ C₁₈ dibazơ este:

MIX-21: C₁₈ DiDETA (80:20 *trans-/cis-*)



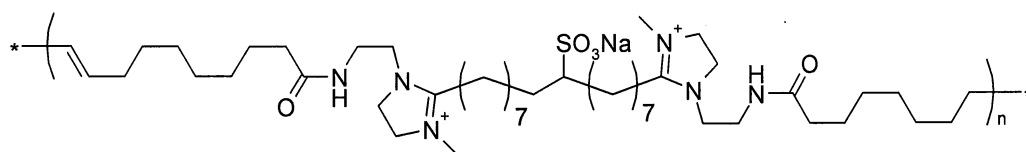
Bình đáy tròn được nạp bằng dibazơ este C₁₈₋₀ (267 g) và nguyên liệu này được khử khí bằng nitơ. DETA (131 g) và DABCO (0,24 g) được bổ sung vào và hỗn hợp này được gia nhiệt đến 140°C. Metanol được thu gom bằng bẫy chưng cất Dean-Stark có thiết bị phun nitơ. Sau 18 giờ, nhiệt độ phản ứng được gia tăng đến 197°C trong 4 giờ. Chân không (10 mm Hg) được sử dụng và axit p-toluensulfonic (0,5 g) được bổ sung vào. Nhiệt độ được giảm xuống 175°C và chân không được thay thế bằng phun nitơ. Tiếp tục gia nhiệt trong 18 giờ. Phân tích bằng cách chuẩn độ chỉ ra sự đóng vòng 77%.

MIX-22: C₁₈ DiDETA DiQuat (80:20 *trans-/cis-*)



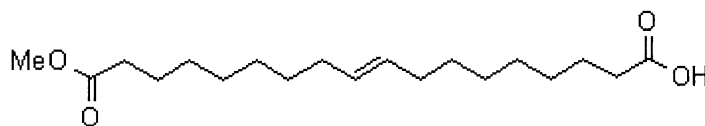
Mix-21 (79,5 g) được nạp vào bình được lắp với bộ ngưng tụ, cửa nạp nitơ, cặp nhiệt điện và bình bổ sung. Imidazolin được gia nhiệt đến 65°C và DMS (35,8 g) được bổ sung vào. Metanol (34 g) được bổ sung vào để làm giảm độ nhớt. Sau 2 giờ, nhiệt độ được tăng đến 78°C và được giữ trong 3 giờ. Việc chuẩn độ xác nhận sự biến mất của DMS khỏi hỗn hợp phản ứng và sản phẩm mong muốn có hiệu suất tốt.

MIX-23: C₁₈ DiDETA diquat sulfonat



Bình đáy tròn được nạp bằng diquat Mix-22 (127,9 g), rượu isopropylic (100 g) và nước (300 g). Natri bisulfat (40,98 g), natri sulfit (2,7 g) và *t*-butylperoxybenzoat được bổ sung vào, và hỗn hợp này được gia nhiệt đến 75°C và được giữ qua đêm. Phân tích ¹H NMR xác nhận sự biến mất hoàn toàn của proton olefin. Rượu isopropylic được loại bỏ bằng cách làm bay hơi quay để thu được sản phẩm cuối cùng.

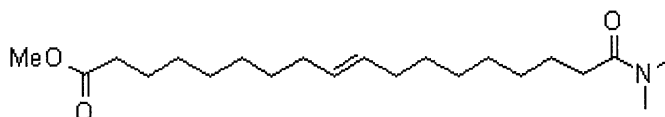
MIX-69: C₁₈ este/axit (80:20 trans-/cis-)



Một nửa hỗn hợp Mix-69 axit/este được điều chế từ dibazơ este Mix-0 (được sử dụng như nhận được) như được mô tả trong Organic Syntheses: Col. Vol. IV (1963) 635. Do đó, Mix-0 (1 kg) được bổ sung vào metanol (~9 L) và hỗn hợp này được khuấy cơ học. Trong bình riêng, Ba(OH)₂ (274,4 g) được hòa tan trong metanol (~4 L) và dung dịch này được bổ sung từng phần trong 2 giờ vào dung dịch dieste đã khuấy, tạo thành kết tủa trắng. Chất rắn được tách ra bằng cách lọc, được rửa vài lần với metanol và được làm khô trong không khí. Sau đó chất rắn này được chuyển vào bình phản ứng 12 L và được tạo huyền phù trong etyl axetat (~3,5 L). Dung dịch nước HCl (32%, Aldrich, 1248,6 g), được bổ sung từng phần vào huyền phù đã khuấy, dẫn đến hòa tan chất rắn

và tạo thành dung dịch trong suốt. Dung dịch này được rửa ba lần bằng nước, và các lớp nước được loại bỏ và được thu gom trong bình riêng. Các lớp nước kết hợp được chiết một lần bằng etyl axetat, và pha hữu cơ được kết hợp với dung dịch sản phẩm đã được rửa. Hỗn hợp này được làm khô (Na_2SO_4), được lọc và được cô đặc bằng thiết bị làm bay hơi quay. Làm khô hoàn toàn trong chân không cao tạo ra chất rắn kết tinh, dạng sáp khi để nguội (655 g, hiệu suất $\sim 70\%$). Phân tích sản phẩm (sau khi tạo dẫn xuất) bằng sắc ký khí chỉ ra rằng sản phẩm này chứa 94% axit/este và 6% diaxit. ^{13}C NMR định lượng cho thấy tỷ lệ chất đồng phân *trans:cis* là 86:14.

MIX-59: C_{18} este DMA amit

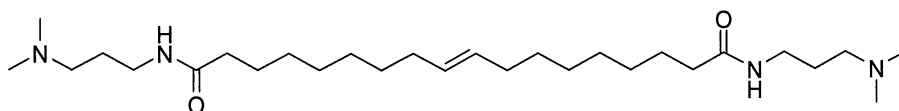


Hỗn hợp axit/este (Mix-69, 315,2 g) được chuyển hóa thành clorua axit/este bằng phản ứng với lượng dư nhẹ của thionyl clorua (SOCl_2 , 1,2 đương lượng, 147,5 g) trong dung dịch cloroform, và sản phẩm này được tách bằng cách loại bỏ dung môi và SOCl_2 dư dưới áp suất giảm. Phân tích NMR cho sản phẩm đã tách chỉ ra sự chuyển hóa cơ bản về lượng thành clorua axit/este, và nguyên liệu này được sử dụng mà không cần tinh chế thêm.

Clorua axit/este được pha loãng bằng CHCl_3 (250 mL) trong cùng một bình phản ứng 1 L được lắp với thiết bị khuấy cơ học, cửa nạp nitơ, ống cấm bằng thép không gỉ và cặp nhiệt điện. Hỗn hợp này được làm ấm đến 40°C và dimethylamin (DMA) được đưa vào chậm bằng cách phun dưới bề mặt qua ống cấm bằng thép không gỉ. Trong quá trình bổ sung, nhiệt độ tăng vừa phải và được duy trì ở tối đa là 50°C bằng cách làm mát từ bên ngoài nếu cần. Việc bổ sung DMA được dừng lại khi hơn 2 đương lượng mol một chút đã được đưa vào và hỗn hợp này được khuấy ở 50°C trong 1 giờ. Bình này sau đó được lắp với nhánh bên chung cất và bể làm lạnh bằng đá khô và DMA dư và CHCl_3 được loại bỏ bằng cách sử dụng chân không nhẹ. Các chất dễ bay hơi được ngưng tụ trong bể này và chân không được gia tăng dần đến khi đạt được chân không hoàn toàn. Chân không hoàn toàn được duy trì trong 30 phút, và sau đó thiết bị này được nạp lại bằng nitơ. Chất lỏng nhớt, sẫm màu thu được như vậy được pha loãng bằng etyl axetat (EtOAc , 500 mL), gây kết tủa chất rắn mịn. Chất rắn này được loại bỏ bằng cách lọc, và chất rắn hút ẩm được rửa bằng EtOAc bổ sung (2 x 250 mL). Dịch lọc màu đỏ sẫm được

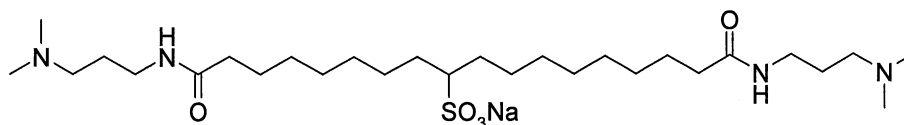
làm bay hơi đến khô bằng thiết bị làm bay hơi quay, tạo ra dầu màu đỏ sẫm có độ nhớt vừa phải. Dầu này được hấp thu vào thể tích tương đương EtOAc, và dung dịch được lọc qua nút silicagel, làm cho màu sáng hơn. Sau đó dịch lọc được làm bay hơi đến khô bằng thiết bị làm bay hơi quay và được làm khô hoàn toàn trong chân không cao, tạo ra dầu màu đỏ (332,1 g; hiệu suất 98,7%). Phân tích ^1H NMR của sản phẩm là phù hợp với cấu trúc đích (δ 3,6 ppm, s, 3H, este $-\text{OCH}_3$; δ 3,0 ppm, 2 s, 6H, amit $\text{N}(\text{CH}_3)_2$). Trị số iot: 70,7 g I_2 /100 g mẫu.

C₁₈₋₂₆: C₁₈ DiDMAPA amit (100% *trans*-)



Bình đáy tròn được lắp với thiết bị khuấy cơ học được nạp bằng dieste C₁₈₋₀ (545,6 g) và DMAPA (343,3 g). Bẫy chưng cất Dean-Stark được lắp vào, và natri metoxit (20 g dung dịch 30% khối lượng trong MeOH) được bổ sung vào. Nhiệt độ được tăng đến 110°C trong 1,5 giờ, và metanol được thu gom. Nhiệt độ được tăng đến 150°C từ từ vì quá trình chưng cất chậm. Hỗn hợp này được giữ ở 150°C trong 6,5 giờ và sau đó được làm nguội đến nhiệt độ phòng. Phân tích ^1H NMR chỉ ra lượng nhỏ methyl este chưa phản ứng. Hỗn hợp này được gia nhiệt đến 180°C trong vài giờ và DMAPA bổ sung và natri metoxit được bổ sung vào. Hỗn hợp này được làm nguội và được trung hòa bằng axit hydrocloric đặc. Khi hỗn hợp này đã nguội đến 90°C, nước khử ion được bổ sung chậm vào kèm theo khuấy mạnh, gây ra sự kết tủa amit để thu được huyền phù. Các chất rắn được tách ra bằng cách lọc chân không và rửa bằng nước. Sản phẩm rắn, toàn bộ là *trans* amit C₁₈₋₂₆, được làm khô trong chân không. Hiệu suất: 92,2%. ^1H NMR (CDCl_3) xác nhận sự tạo thành amit, dựa trên sự biến mất của pic methyl este ở 3,65 ppm và sự xuất hiện của các tín hiệu DMAPA CH_2 ở 3,31, 2,12 và 1,62 ppm và $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ở 2,20 ppm.

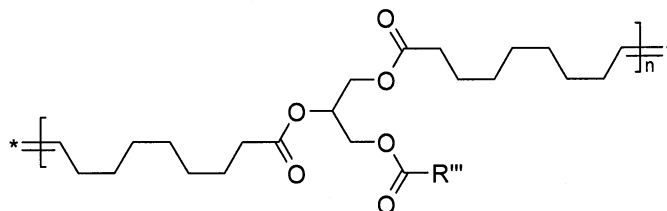
C₁₈₋₆₈: C₁₈ DiDMAPA amit sulfonat



DiDMAPA amidoamin C₁₈₋₂₆ (82,9 g) được bổ sung vào rượu isopropylic (IPA, 500 g), và hỗn hợp này được gia nhiệt đến 60°C và được khuấy, tạo ra dung dịch đồng

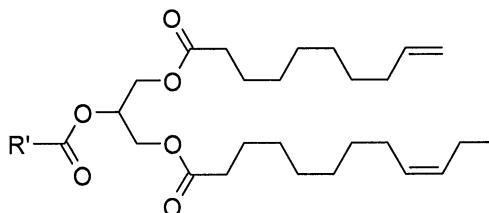
nhất. Natri sulfit (9,3 g) được hòa tan trong nước (250 g), và dung dịch này được bổ sung vào dung dịch amidoamin. Độ pH được điều chỉnh từ 9,2 xuống 6,5 bằng SO₂ dạng khí và t-butylperoxybenzoat (TBB, 0,90 mL) được bổ sung vào. Hỗn hợp này được khuấy ở 75°C, và IPA thêm nữa (50 g) được bổ sung vào để giúp hòa tan. Cuối cùng, hỗn hợp này đặc lại và IPA thêm nữa (50 g) và nước (50 g) được bổ sung vào. Hỗn hợp này được khuấy qua đêm. Nước (75 g) và TBB thêm nữa (0,25 mL) được bổ sung vào hỗn hợp vẫn đục này. Phân tích bằng ¹H NMR sau vài giờ chỉ ra sự chuyển hóa 50%. Hỗn hợp này được khuấy qua đêm, và phân tích thêm chỉ ra sự chuyển hóa 59%. Phun O₂ chậm vào để loại bỏ IPA và nhiệt độ được tăng đến 80°C. Sau khoảng 6 giờ, việc gia nhiệt được dừng và hỗn hợp này được khuấy ở nhiệt độ phòng trong suốt ngày cuối tuần. Phân tích chỉ ra sự chuyển hóa 97%. IPA còn lại được tách ra để thu được sulfonat, C₁₈₋₆₈. Độ ẩm: 62,6%; sulfat vô cơ: 7,28%.

Triglyxerit biến đổi dựa trên dầu đậu tương ("MTG-0")



Nói chung là tuân theo quy trình của Ví dụ 1A và 1E ngoại trừ 1-buten được bỏ đi.

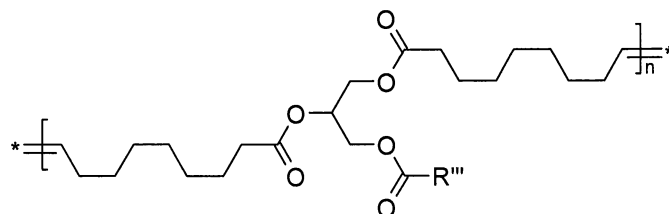
Triglyxerit biến đổi từ phản ứng chuyển vị chéo của dầu đậu tương và 1-buten ("UTG-0")



Triglyxerit không no
(được làm giàu C₁₀ và C₁₂, cũng chứa
C₁₆ và C₁₈ no)

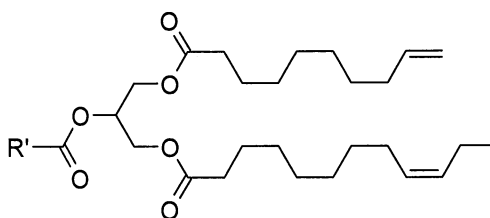
Nói chung là tuân theo quy trình của Ví dụ 1A và 1E để tạo ra UTG-0 từ dầu đậu tương và 1-buten.

Triglyxerit biến đổi dựa trên dầu cọ ("PMTG-0")



Tuân theo quy trình được sử dụng để tạo ra MTG-0, ngoại trừ dầu cọ được sử dụng thay cho dầu đậu tương.

Triglycerit biến đổi từ phản ứng chuyển vị chéo của dầu cọ và 1-buten (“PUTG-0”)



Triglycerit không no
(được làm giàu C₁₀ và C₁₂, cũng chứa
C₁₆ và C₁₈ no)

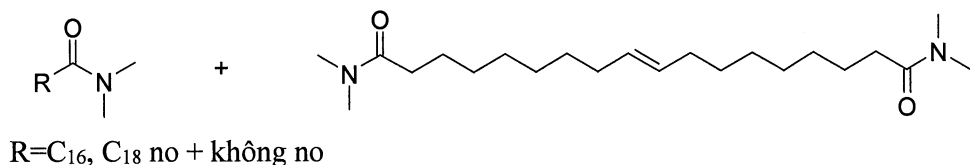
Tuân theo quy trình được sử dụng để tạo ra UTG-0, ngoại trừ dầu cọ được sử dụng thay cho dầu đậu tương.

Dẫn xuất của nguyên liệu MTG-0

Bảng 3. Tổng kết các sản phẩm triglycerit biến đổi				
	Dầu đậu tương		Dầu cọ	
	MTG-0 tự chuyển vị	UTG-0 chuyển vị chéo	PMTG-0 tự chuyển vị	PUTG-0 chuyển vị chéo
DMA Amit	MTG-15	UTG-15	PMTG-15	PUTG-15
DEA Amit	MTG-16	UTG-16	PMTG-16	PUTG-16
MEA Amit	MTG-17	UTG-17	PMTG-17	PUTG-17
MIPA Amit	MTG-18	UTG-18	PMTG-18	PUTG-18
DMA = dimetylamin; DEA = dietanolamin; MEA = monoetanolamin; MIPA = monoisopropanolamin				

Amit béo được điều chế từ triglycerit biến đổi (MTG-0, PMTG-0) hoặc triglycerit không no (UTG-0, PUTG-0). Chi tiết về quy trình điều chế cho các sản phẩm MTG (MTG-15, -16, -17 và -18) xuất hiện dưới đây. Các sản phẩm PMTG tương ứng được điều chế tương tự. Chi tiết về quy trình điều chế cho các sản phẩm PUTG (PUTG-15, -16, -17 và -18) cũng xuất hiện dưới đây, và các sản phẩm UTG tương ứng được điều chế tương tự.

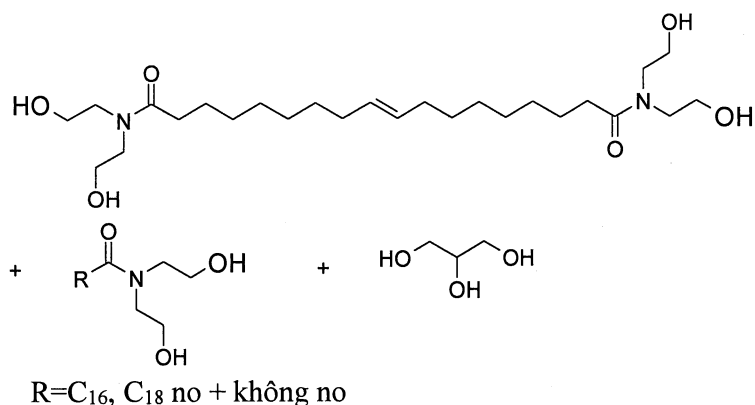
MTG-15: MTG DMA amit



Bình đáy tròn được nạp bằng MTG-0 (175,0 g, 0,71 mol) và nguyên liệu được gia nhiệt đến 60°C. Bình phản ứng này được đậy kín và chân không được sử dụng để làm khô/khử khí nguyên liệu. Bình phản ứng được nạp lại bằng nitơ, và sau đó natri metoxit (7,5 g dung dịch 30% trong metanol) được bổ sung vào bằng xylanh. Nhiệt độ bình phản ứng được tăng đến 90°C. Chân không tĩnh (-30" Hg) được thiết lập, và dimethylamin (87 g) được bổ sung chậm vào qua ống nhúng dưới bề mặt. Khi áp suất trong bình phản ứng cân bằng, nó được mở vào khoảng không nitơ ở phía trên và nhiệt độ được tăng đến 110°C trong 3,0 giờ. Quá trình phản ứng được kiểm tra bằng quang phổ hồng ngoại (IR). Nhiệt độ được tăng đến 150°C và được giữ thêm 8,5 giờ. IR chỉ ra phản ứng gần như hoàn toàn.

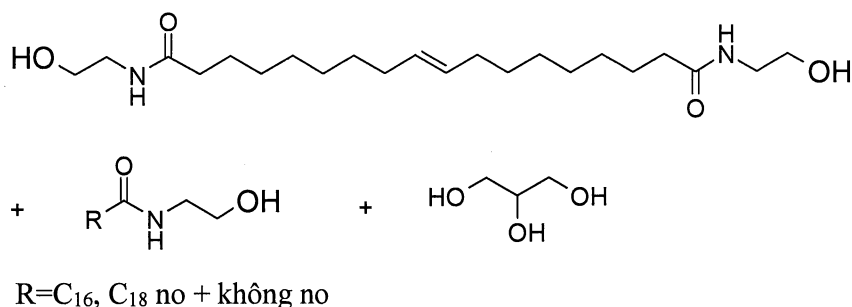
Chất xúc tác được dập tắt bằng cách bổ sung dung dịch nước axit sulfuric 50% (4,1 g). Nước khử ion (100 mL) được bổ sung vào, và hỗn hợp này được khuấy mạnh trong ~15 phút. Các thành phần của bình phản ứng được rửa bằng nước kèm theo gia nhiệt để hỗ trợ sự tách pha. Dung dịch nước axit sulfuric được bổ sung vào đến khi pha nước có tính axit. Dung dịch nước NaCl (20%) cũng được sử dụng để hỗ trợ sự tách pha. Sản phẩm amit được rửa thêm hai lần bằng nước muối và sau đó được trả lại bình phản ứng. Bình phản ứng được gia nhiệt đến 70°C và chân không hoàn toàn được sử dụng trong 0,5 giờ để loại bỏ nước còn lại. Sau đó sản phẩm ẩm được lọc qua silicagel trên thủy tinh frit.

MTG-16: MTG DEA amit



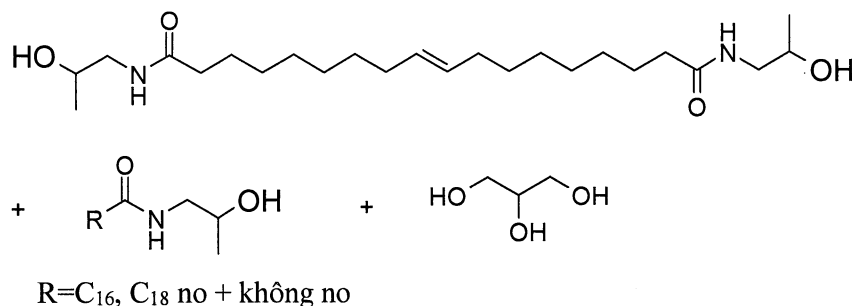
Bình đáy tròn được lắp với cửa nạp nitơ, cặp nhiệt điện, vỏ gia nhiệt và thiết bị khuấy được nạp bằng MTG-0 (133,8 g, 0,487 mol) và nguyên liệu này được gia nhiệt đến 65°C. Natri bohýdrua (0,067 g, 0,0018 mol) được bổ sung vào, và các thành phần được khuấy ở 65°C trong 1 giờ. Dietanolamin (52,2 g, 0,497 mol) và natri metoxit (2,29 mL dung dịch 30% khối lượng trong metanol, 0,012 mol) được nạp vào hỗn hợp này. Sau khi bổ sung chất xúc tác, phản ứng tỏa nhiệt đến ~80°C. Khi phản ứng tỏa nhiệt giảm dần, bình phản ứng được gia nhiệt đến 90-95°C và được giữ qua đêm. Chân không hoàn toàn được sử dụng trong 5,0 giờ. ¹H NMR chỉ ra sự chuyển hóa gần như hoàn toàn. DEA tự do: 3,89%.

MTG-17: MTG MEA amit



Nói chung là tuân theo quy trình được sử dụng để tạo ra MTG-16 với MTG-0 (134,2 g, 0,488 mol), natri bohýdrua (0,067 g, 0,0018 mol), monoetanolamin (30,4 g, 0,498 mol) và natri metoxit (2,30 mL dung dịch 30% khối lượng trong metanol, 0,012 mol). Chân không hoàn toàn được sử dụng trong 1,0 giờ để tách amin tự do còn lại. ¹H NMR chỉ ra sự chuyển hóa gần như hoàn toàn. MEA tự do: 0,53%.

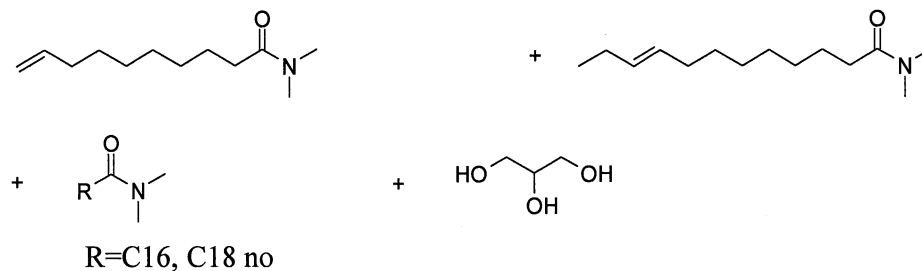
MTG-18: MTG MIPA amit



Nói chung là tuân theo quy trình được sử dụng để tạo ra MTG-16 với MTG-0 (130,5 g, 0,527 mol), natri bohýdrua (0,065 g, 0,0017 mol), monoisopropanolamin (40,35 g, 0,537 mol) và natri metoxit (2,24 mL dung dịch 30% khối lượng trong metanol,

0,012 mol). Chân không hoàn toàn được sử dụng trong 1,0 giờ để tách amin tự do còn lại. ^1H NMR chỉ ra sự chuyển hóa gần như hoàn toàn. MIPA tự do: 0,64%.

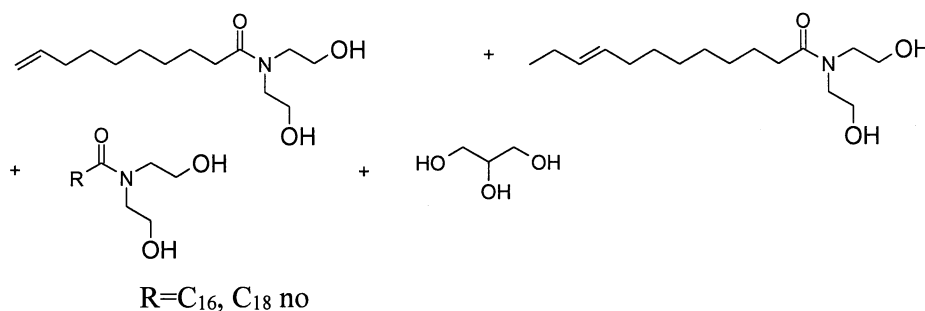
PUTG-15: PUTG DMA amit



Nói chung là tuân theo quy trình được sử dụng để tạo ra MTG-15 sử dụng PUTG-0 (250,0 g, 0,91 mol), natri metoxit (5,0 g dung dịch 30% trong metanol) và dimetylamín (43 g). Khi áp suất trong bình phản ứng cân bằng, bình phản ứng được mở vào khoảng không nitơ ở phía trên và hỗn hợp này được giữ ở 80°C qua đêm. Phân tích IR thể hiện glyxerit còn lại đáng kể. Nhiệt độ được tăng đến 120°C và việc bổ sung DMA được tiếp tục bằng cách phun dưới bề mặt trong ~4 giờ. Sau đó nhiệt độ được tăng đến 140°C và việc bổ sung DMA tiếp tục trong 2 giờ. Hỗn hợp phản ứng được làm nguội đến nhiệt độ phòng. Tổng lượng DMA được nạp: 43 g. Bình phản ứng được gia nhiệt lại đến 140°C và natri metoxit thêm nữa (5 g dung dịch 30% trong metanol) được bổ sung vào. Việc bổ sung DMA tiếp tục trong 2,0 giờ. Nhiệt độ được làm giảm xuống 80°C và được giữ trong 7 giờ.

Hỗn hợp được làm ấm đến 50°C và nước khử ion (100 mL) được bổ sung vào. Chất xúc tác được dập tắt bằng cách bổ sung dung dịch nước axit sulfuric 50% (9,1 g) và hỗn hợp này được xử lý như đã mô tả trên đây. ^1H NMR chỉ ra sự chuyển hóa gần như hoàn toàn.

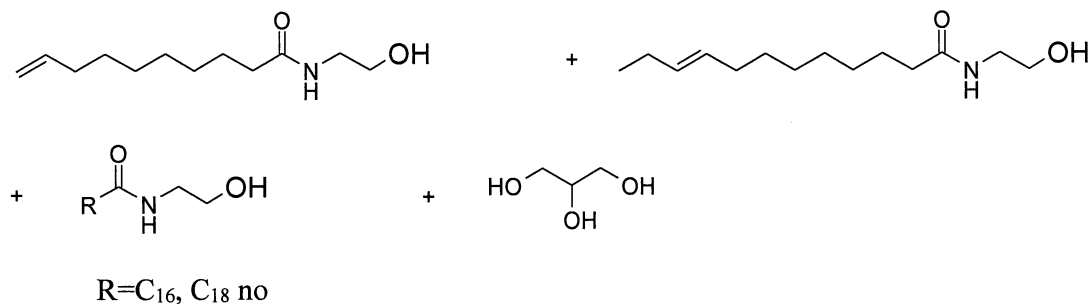
PUTG-16: PUTG DEA amit



Nói chung là tuân theo quy trình được sử dụng để tạo ra MTG-16 với PUTG-0

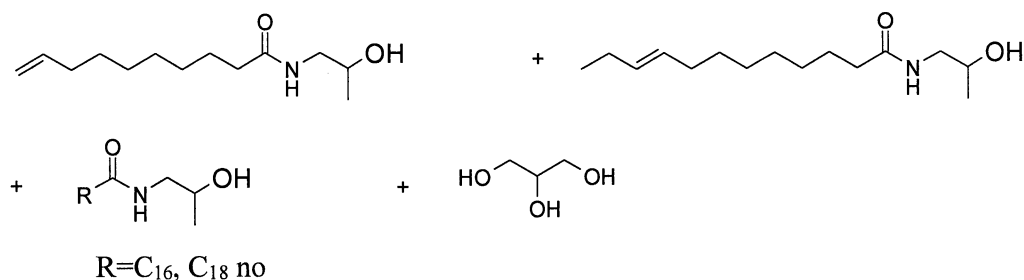
(133,1 g, 0,484 mol), natri bohydrua (0,067 g, 0,0017 mol), dietanolamin (51,9 g, 0,494 mol) và natri metoxit (2,28 mL dung dịch 30% khối lượng trong metanol, 0,012 mol). ^1H NMR chỉ ra sự chuyển hóa gần như hoàn toàn. DEA tự do: 2,04%.

PUTG-17: PUTG MEA amit



Nói chung là tuân theo quy trình được sử dụng để tạo ra MTG-16 với PUTG-0 (136,6 g, 0,497 mol), natri bohydrua (0,068 g, 0,0018 mol), monoetanolamin (31,0 g, 0,507 mol) và natri metoxit (2,34 mL dung dịch 30% khối lượng trong metanol, 0,013 mol). ^1H NMR chỉ ra sự chuyển hóa gần như hoàn toàn. MEA tự do: 0,96%.

PUTG-18: PUTG MIPA amit



Nói chung là tuân theo quy trình được sử dụng để tạo ra MTG-16 với PUTG-0 (136,1 g, 0,495 mol), natri bohydrua (0,068 g, 0,0018 mol), monoisopropanolamin (38,0 g, 0,505 mol) và natri metoxit (2,34 mL dung dịch 30% khối lượng trong metanol, 0,013 mol). ^1H NMR chỉ ra sự chuyển hóa gần như hoàn toàn. MIPA tự do: 0,90%.

Các sản phẩm nông nghiệp: Chế phẩm nhũ hoá anion

Các mẫu chất hoạt động bề mặt anion chứa lượng nước tương đối cao (>20%) và được điều chế dưới dạng sản phẩm cô đặc dầu trong nước (EW). Các mẫu này được kiểm tra dựa trên đối chứng chứa chất hoạt động bề mặt chuẩn hoặc mẫu trắng. Lượng vừa đủ được điều chế để kiểm tra hai độ cứng của nước (34 ppm và 1000 ppm) cho mỗi mẫu trong số ba mẫu này.

Chế phẩm mẫu: Pyraflufen (hoạt chất 97,8%, 0,30 g) được kết hợp và với Stepan® C-25 (metyl caprylat/caprat, 7,20 g) và N-metyl-2-pyrrolidon (1,20 g), và hỗn hợp này được khuấy từ đến khi hòa tan. Trong bình chứa riêng, Toximul® 8242 (etoxylat dầu thầu dầu, POE 40, sản phẩm của Stepan) 0,96 g), Ninex® MT-630F (etoxylat của axit béo, POE 30, Stepan, 0,19 g), Ninex® MT-615 (etoxylat của axit béo, POE 15, Stepan, 0,17 g), dung môi Aromatic 150 (ExxonMobil, 0,37 g), và mẫu anion cần được kiểm tra (0,71 g) được trộn. Nếu cần, mẫu anion được làm nóng chảy trong lò ở 50-60°C trước khi kết hợp với chất hoạt động bề mặt còn lại. Khi pyraflufen đã hòa tan, toàn bộ hỗn hợp chất hoạt động bề mặt được bổ sung vào và được khuấy từ đến khi đồng nhất. Nước khử ion (0,90 g) được bổ sung chậm vào kèm theo trộn để ngăn ngừa sự tạo gel. Các thay đổi về độ đục được lưu ý và được ghi lại.

Mẫu đối chứng 1: Tuân theo quy trình giống như vậy ngoại trừ mẫu anion được thay thế bằng Ninate® 60 L (canxi alkylbenzensulfonat, Stepan, 0,71 g).

Mẫu đối chứng 2: Ninate 60 L (hoặc mẫu anion) không được đưa vào, và lượng Aromatic 150 được gia tăng đến 1,08 g.

Kiểm tra độ ổn định nhũ tương

ASTM E1116-98 (2008) được biến đổi như sau. Ống chia độ 100 mL, đáy phẳng được nạp bằng nước 34 ppm hoặc 1000 ppm (95 mL). Pipet Mohr được sử dụng để nạp dịch cô đặc EW vào mỗi ống. Các ống được nút lại và được lộn ngược mười lần, sau đó được để yên trong 0,5, 1 và 24 giờ trong khi ghi lại độ ổn định ở mỗi lần thể hiện bằng kiểu phân tách và % phân tách.

Tính tự phát được ghi lại theo tiêu chuẩn sau đây: (1) kém: vẫn nhũ tương rất mỏng với sự phân tách phần lớn các giọt dầu; (2) khá tốt: vẫn nhũ tương mỏng với sự tách không đáng kể các giọt dầu; (3) tốt: vẫn nhũ tương mỏng chạm tới đáy của ống mà không có sự phân tách thuộc kiểu bất kỳ; (4) rất tốt: vẫn nhũ tương dày chạm tới đáy của ống mà không có sự tách thuộc kiểu bất kỳ.

Kết quả được cung cấp trong bảng 4. Ba mẫu được chỉ ra dưới đây được đánh giá chung là “tốt” để làm chất hoạt động bề mặt anion.

Bảng 4. Hiệu quả làm chế phẩm nhũ hoá anion: % tách						
	nước 34 ppm			nước 1000 ppm		
	Spont.	1 giờ	24 giờ	Spont.	1 giờ	24 giờ

Đối chứng 1	G	<0,2 C	1,3 C	G	<0,2 C	1,3 C
Đối chứng 2	F	4 C	4,4 C	F	4 C	4,4 C
C ₁₀₋₁₄	F+	3 C	3,8 C	F+	2,5 C	3 C
C ₁₂₋₁₄	F	4 C	4 C	F	3 C	3,2 C
C ₁₈₋₆₈	F	3,9 C	5 C	F-	3 C	4,8 C
“C” ký hiệu sự tách ở dạng kem, không phải dầu dạng kem hoặc dầu. “Tr” ký hiệu vết dầu quan sát được. “O” ký hiệu dầu bị tách ra “Spon.”= tự phát hoặc ra hoa, được đánh giá là E (rất tốt), G (tốt), F (khá tốt), P (kém). Đối chứng 1= anion tự nhiên; đối chứng 2=không có chế phẩm nhũ hoá anion.						

Các sản phẩm nông nghiệp: Chế phẩm nhũ hoá không ion

Các mẫu không ion chứa lượng nhỏ nước (<1%) và được điều chế dưới dạng các sản phẩm cô đặc có thể nhũ hóa (EC) với ba thuốc trừ sâu sử dụng hai hệ dung môi khác nhau. Trong một loạt dung môi thơm, mẫu không ion thay thế cho Toximul® 8240 (etoxylat dầu thầu dầu, 36 POE, Stepan), và trong một loạt dung môi Hallcomid™ (N,N-dimethylcaprylamit/ N,N-dimethylcapramit, Stepan), mẫu không ion thay thế Ninex® MT-630F. Các lượng được điều chế là đủ để kiểm tra hai độ cứng của nước (34 ppm và 1000 ppm) cho mỗi một trong ba mẫu này.

Một loạt dung môi thơm.

Điều chế mẫu: Ninate® 60E (canxi alkylbenzensulfonat, Stepan) và mẫu thử nghiệm được khuấy đến khi đồng nhất. Nếu cần, chất hoạt động bề mặt không ion được làm nóng chảy trong lò ở 50-60°C trước khi kết hợp nó với Ninate 60E. Các đối chứng 1-3 được tạo ra bằng cách sử dụng Toximul 8240 với các lượng đã chỉ ra thay cho mẫu không ion.

Công thức:

1. Bifenthrin, 240 g/L (2,99 g), Aromatic 100 (ExxonMobil, 8,05 g), Ninate 60E (0,38 g) và mẫu không ion hoặc Toximul 8240 (0,58 g).
2. 2,4-D este, 480 g/L (8,90 g), Exxsol® D-110 (ExxonMobil, 2,50 g), Ninate 60E (0,36 g) và mẫu không ion hoặc Toximul 8240 (0,24 g).
3. Tebuconazol, 360 g/L (4,45 g), N-metyl-2-pyrrolidon (6,35 g), Ninate 60E (0,48 g), mẫu không ion hoặc Toximul 8240 (0,72 g).

Một loạt dung môi Hallcomid.

Điều chế mẫu: Chất hoạt động bề mặt được kết hợp và được khuấy đến khi đồng nhất, với mẫu không ion được làm nóng chảy nếu cần trước khi kết hợp. Các đối chứng 1-3 được tạo ra bằng cách sử dụng Ninex MT-630F với lượng được chỉ ra thay vì mẫu không ion.

Công thức:

1. Bifenthrin, 240 g/L (2,99 g), Hallcomid M-8-10 (8,29 g), Ninate 60E (0,09 g), Toximul 8320 (0,22 g), Toximul 8242 (0,29 g) và mẫu không ion hoặc Ninex MT-630F (0,13 g).
2. 2,4-D dieste, 480 g/L (8,90 g), Hallcomid M-8-10 (2,38 g), Ninate 60E (0,09 g), Toximul 8320 (0,22 g), Toximul 8242 (0,29 g) và mẫu không ion hoặc Ninex MT-630F (0,13 g).
3. Tebuconazol, 360 g/L (4,45 g), Hallcomid M-8-10 (6,83 g), Ninate 60E (0,09 g), Toximul 8320 (0,22 g), Toximul 8242 (0,29 g) và mẫu không ion hoặc Ninex MT-630F (0,13 g).

Kiểm tra độ ổn định nhũ tương

ASTM E1116-98 (2008) được biến đổi như sau. Ống chia độ 100 mL, đáy phẳng được nạp bằng nước 34 ppm hoặc 1000 ppm (95 mL). Pipet Mohr được sử dụng để nạp dịch cô đặc EW vào mỗi ống. Các ống được nút lại và được lộn ngược mười lần, sau đó được để yên trong 0,5, 1 và 24 giờ trong khi ghi lại độ ổn định ở mỗi lần thể hiện bằng kiểu phân tách và % phân tách. Tính tự phát được đánh giá như đã mô tả để kiểm tra các chế phẩm nhũ hoá anion.

Kết quả cho cả hai hệ dung môi được cung cấp trong bảng 5. Dựa vào toàn bộ kết quả kiểm tra, C₁₀₋₂₇ được đánh giá là chất hoạt động bề mặt không ion “tốt”.

Bảng 5. Hiệu quả làm chất hoạt động bề mặt không ion							
	thuốc trừ sâu	nước 34 ppm			nước 1000 ppm		
		Spon.	1 giờ	24 giờ	Spon.	1 giờ	24 giờ
		<i>Dung môi thơm</i>					
Đối chứng 1	Bifenthrin	G	2,5 C	3 C, 1 CO, 1 O	G	2 C	2 C, 1 CO, 1 O
	2,4-D	F	2,5 O	5 O	F	4,8 O	5 O
	Tebucon.	F	1,6 C	3 C, 2 OC	G	1,8 C	1,5 C, 2,5 OC

C ₁₀₋₂₇	Bifenthrin	P	3 C, 1 O	5 C, 3 O	P	13 C	11 C, 2 O
	2,4-D	P	1 O	Tr C, 4 O	P	4 CO	1 CO, 4,5 O
	Tebucon.	P	2 OC	3 CO	P	2,8 OC	3 CO
	<i>Dung môi Hallcomid</i>						
Đối chứng 2	Bifenthrin	G	6 OC	6 O	G	6 OC	6 O
	2,4-D	F	5 C	9,8 C	F	5,5 C	9,5 C
	Tebucon.	G	1 C	4 C	G	1 C	4 C, 4 CO
C ₁₀₋₂₇	Bifenthrin	F	11,5 C	3 CO, 2 O	F	9 CO	3 CO, 2 O
	2,4-D	F	6 C	9 C	F	7 C	8,5 C
	Tebucon.	F	2 C	5 OC	F	2 C	1 O, 4 OC
Tính tự phát: G=tốt; F=khá tốt; P=kém. Hình thức bên ngoài: C=kem; CO=dầu dạng kem; O=dầu; OC=kem dạng dầu; S=cặn; FS=cặn dạng vẩy; OS=cặn dầu; Tr=vết. Các số là lượng theo mL. Đối chứng 1 thay thế mẫu thử bằng etoxylat dầu thầu dầu (POE: 36). Đối chứng 2 thay thế mẫu thử bằng etoxylat của axit béo (POE: 30)							

Sàng lọc chế phẩm phân tán trong nông nghiệp:

Khả năng sử dụng chế phẩm làm chế phẩm phân tán trong nông nghiệp được đánh giá bằng hiệu quả của nó với năm thành phần có tác dụng trừ sâu điển hình: atrazin, clorothalonil, diuron, imidacloprid và tebuconazol. Hiệu quả của mỗi mẫu chế phẩm phân tán được đánh giá so với năm chế phẩm phân tán Stepsperse® chuẩn: DF-100, DF-200, DF-400, DF-500 và DF-600 (tất cả các sản phẩm của công ty Stepan), và mỗi chất này tùy ý được kiểm tra cùng và không cùng với chất làm ướt không ion hoặc anion.

Mẫu sàng lọc được điều chế như được thể hiện dưới đây cho mỗi hoạt chất. Chất làm ướt, đất sét và nhiều chất phụ gia khác nhau được bao gồm hoặc loại bỏ khỏi quy trình sàng lọc nếu cần. Tỷ lệ phần trăm khối lượng của thuốc trừ sâu (“nguyên liệu kỹ thuật”) trong công thức phụ thuộc vào mức hoạt tính mong muốn của sản phẩm cuối cùng. Mức hoạt tính được chọn là tương đương với các sản phẩm khác trên thị trường. Nếu đây là thành phần hoạt chất mới, thì mức hoạt tính cao nhất được sử dụng.

Các mẫu được đánh giá trong nước có độ cứng khác nhau, trong trường hợp này là 342 ppm và 1000 ppm. Các đánh giá ban đầu được thực hiện ở nhiệt độ xung quanh. Các nhiệt độ khác có thể được đánh giá nếu muốn. Nước 342 ppm được tạo ra bằng cách hòa tan canxi clorua khan (0,304 g) và magie clorua hexahydrat (0,139 g) trong nước khử ion và pha loãng thành 1 L. Nước 1000 ppm được tạo ra tương tự bằng cách sử dụng

0,89 g canxi clorua và 0,40 g magie clorua hexahydrat.

Nguyên liệu kỹ thuật (60-92,5% khối lượng), chất làm ướt (0,5-1,0% khối lượng khi được sử dụng), silic dioxit (0,5-1,0% khối lượng) và đất sét (cân bằng) được trộn trong thùng chứa thích hợp. Hỗn hợp được nghiền đến cỡ hạt ít nhất là $d(90) < 20 \mu$ sử dụng búa và máy nghiền không khí/tia nước nếu cần. Chế phẩm phân tán thử nghiệm (0,1 g) được bổ sung vào nước thử (50 mL) trong cốc có mỏ và được khuấy trong 1-2 phút. Bột đã nghiền chứa nguyên liệu kỹ thuật (1,0 g) được bổ sung vào dung dịch phân tán và được khuấy đến khi toàn bộ bột đều ướt (2-5 phút). Hỗn hợp được chuyển vào ống 100 mL bằng cách sử dụng nước thử nghiệm bổ sung để rửa cốc có mỏ và sau đó được pha loãng đến thể tích. Ống này được nút lại và được dốc ngược mười lần, sau đó để yên. Quan sát bằng mắt thường được thực hiện ở $t = 0,5, 1,0, 2,0$ và 24 giờ, và lượng cặn quan sát được (theo mL) được ghi lại. Vết cặn = “Tr” (xem Bảng 7 và 8).

Toàn bộ kết quả so với đối chứng được tổng kết trong bảng 6; bốn amit có tác dụng ít nhất là bằng đối chứng. Chi tiết về từng thử nghiệm được báo cáo trong bảng 7 (chất làm ướt được đưa vào) và bảng 8 (không có chất làm ướt).

Bảng 6. Hiệu quả làm chế phẩm phân tán trong nông nghiệp		
Mẫu		Đánh giá
C ₁₂₋₁₃		Tốt hơn
C ₁₀₋₁₃		Tốt
C ₁₂₋₁₆		Tốt
Mix-22		Tốt
Đối chứng		Tốt

Bảng 7. Kiểm tra chế phẩm phân tán trong nông nghiệp: Chất làm ướt không ion hoặc anion được đưa vào							
Kết quả lắng ở 1 giờ; 24 giờ (mL)							
	nước thử nghiệm, ppm	DF-200	DF-500	C ₁₀₋₁₃ (+ anion)	C ₁₂₋₁₃ (+ anion)	C ₁₂₋₁₆ (+ không ion)	Mix-22 (+ anion)
Diuron	342	0,25-0,5; 1	Tr; 1	0,25-0,5; 1	0,5-1; 1	--	0,5-0,75; 1,5
	1000	0,5-1; 1-1,25	2-2,5; 2	5; 1,75-2	0,5-1; 1	--	0,5; 1,0
Clothalonil	342	0,25; 1,5	Tr; 1,25	0,5-0,75; 1-1,5	0,5-1; 1	--	1,25; 2,5-2,75
	1000	Tr; 1,75	5; 3,5	0,25-0,5; 1,5-1,75	1; 1	0,5-1; 1-1,25	1,25; 2,5
Imidacloprid	342	Tr; 1-1,5	Tr; 1,5-2	3-3,25; 2-2,25	1; 2	--	0,75-1; 2,25
	1000	Tr; 2	1-1,5; 3	3; 2,5	1; 2	--	0,75; 2,0
Tebuconazol	342	0; 1	Tr; 1	0; 0,5	0,5; 1	--	0,25-0,5; 1,0
	1000	0,5-1; 3,5-4	12; 5	0; 1	0,5-1; 1-1,5	--	0,25; 1,5
Atrazin	342	Tr; 1	Tr; 1	0,25-0,5; 1	Tr; 1	--	0,25; 1,5-1,75
	1000	Tr; 2	7; 4	0,25-0,5; 1,75-2	Tr-0,25; 1	0,25-0,5; 2-2,25	0,25-0,5; 1,25
Đánh giá ở đây		đôi chứng	đôi chứng	tốt	tốt hơn	tốt	tốt

Bảng 8. Thử nghiệm chế phẩm phân tán trong nông nghiệp: Không có chất làm ướt						
Kết quả lắng ở 1 giờ; 24 giờ (mL)						
	nước thử nghiệm, ppm	DF-200	DF-500	C12-13	C12-16	
Diuron	342	1; 2	0,5; 1-1,5	1; 1,25-1,5	0,5-0,75; 1-1,25	
	1000	1; 2-2,5	0,5-0,75; 2	1; 1,5-1,75	0,75-1; 1-1,25	
Clothalonil	342	0,25; 1-1,25	0,25; 1-1,25	0; 0,5-0,75	6; 5	
	1000	0,25-0,5; 1,25-1,5	2; 3	0; 0,75-1	5; 4	
Imidacloprid	342	Tr; 1-1,5	0,5-1; 2	0,25-0,5; 1	1,5-2; 2	
	1000	Tr; 1-1,5	0,5-1; 2-2,5	1; 1-1,5	0,75-1; 1,5-1,75	
Tebuconazol	342	Tr; 1,25	Tr; 1,5	1; 1-1,25	0,25; 2-2,25	
	1000	Tr; 3	Tr; 3	10,5; 1-1,25	0,75-1; 3	
Atrazin	342	Tr-0,25; 1-1,5	0,5; 1	1; 1	1; 2-2,25	
	1000	Tr-0,25; 1-1,5	6; 3	1; 1-1,25	4; 4	
Đánh giá ở đây		đôi chứng	đôi chứng	tốt hơn	tốt (thấp hơn đối với atrazin và clorothanoni)	

Thử nghiệm chế phẩm thuốc diệt cỏ tan trong nước

Các chất hoạt động bề mặt ứng viên cho các ứng dụng thuốc diệt cỏ tan trong nước được kiểm tra như là chất thay thế cho phần anion, không ion hoặc phần hỗn hợp anion/không ion và được so sánh với tá dược chuẩn đã biết trong công nghiệp để sử dụng trong paraquat, chế phẩm thuốc diệt cỏ đậm đặc tan trong nước. Thử nghiệm pha loãng chuẩn được thực hiện nhờ đó các dịch cô đặc được pha loãng trong nước để xác định có tan hoàn toàn hay không.

Đối chứng: Paraquat (9,13 g nguyên liệu hoạt tính 43,8%) được bổ sung vào lọ thủy tinh 20 mL. Chất phụ gia paraquat đã biết trong công nghiệp (2,8 g) được bổ sung vào và được trộn kỹ trong 30 giây. Nước khử ion (8,07 g) được bổ sung vào và việc trộn được tiếp tục trong 30 giây. Nước 342 ppm chuẩn (47,5 mL) được bổ sung vào ống Nessler 50 mL, ống này được nút kín và được cân bằng trong bể nước 30°C. Khi nước thử nghiệm cân bằng, paraquat đã bào chế (2,5 mL) được bổ sung bằng pipet vào ống này. Ống này được nút lại và được dốc ngược mười lần. Độ tan được ghi lại là hoàn toàn hoặc không hoàn toàn. Các ống được để yên và lượng (theo mL) và loại phân tách được ghi lại sau 30 phút, 1 giờ, 2 giờ và 24 giờ. Các kết quả về thử nghiệm độ tan có trong bảng 9 dưới đây.

Mẫu thử nghiệm anion: Paraquat (4,57 g nguyên liệu hoạt tính 43,8%) được bổ sung vào lọ thủy tinh 20 mL. Tám đến mười mol chất hoạt động bề mặt alkyl phenol etoxylat (0,7 g) được bổ sung vào và được trộn kỹ trong 30 giây. Mẫu thử nghiệm (0,7 g) được bổ sung vào và việc trộn được tiếp tục trong 30 giây. Nước khử ion (4,03 g) được bổ sung vào và việc trộn được tiếp tục trong 30 giây. 2,5 mL mẫu paraquat đã bào chế được bổ sung vào 47,5 mL nước cứng 342 ppm và việc thử nghiệm tiếp tục như đã mô tả trên đây cho mẫu đối chứng.

Mẫu thử nghiệm không ion: Paraquat (4,57 g nguyên liệu hoạt tính 43,8%) được bổ sung vào lọ thủy tinh 20 mL. Mẫu thử nghiệm (0,7 g) được bổ sung vào và được trộn kỹ trong 30 giây. Natri alkylbenzen sulfonat mạch thẳng ("NaLAS," 0,7 g) được bổ sung vào và việc trộn được tiếp tục trong 30 giây. Nước khử ion (4,03 g) được bổ sung vào và việc trộn được tiếp tục trong 30 giây. 2,5 mL mẫu paraquat đã bào chế được bổ sung vào 47,5 mL nước cứng 342 ppm, và việc thử nghiệm tiếp tục như đã mô tả trên đây cho mẫu đối chứng.

Mẫu thử nghiệm chất phụ gia (anion/không ion): Paraquat (4,57 g nguyên liệu hoạt tính 43,8%) được bổ sung vào lọ thủy tinh 20 mL. Mẫu thử nghiệm (1,4 g) được bổ sung vào và được trộn kỹ trong 30 giây. Nước khử ion (4,03 g) được bổ sung vào, và việc trộn được tiếp tục trong 30 giây. 2,5 mL mẫu paraquat đã bào chế được bổ sung vào 47,5 mL nước cứng 342 ppm, và việc thử nghiệm tiếp tục như đã mô tả trên đây cho mẫu đối chứng.

Tiêu chuẩn đối với độ tan của nhũ tương: Mẫu thử nghiệm nên tốt bằng hoặc tốt hơn so với đối chứng không có sự phân tách sau một giờ. Ba mẫu thử nghiệm tốt bằng hoặc tốt hơn so với đối chứng trong thử nghiệm độ ổn định của nhũ tương. Kết quả được cung cấp trong bảng 9.

Bảng 9: Chế phẩm thuốc diệt cỏ tan trong nước: Độ ổn định của nhũ tương, mL phân tách										
	Anion			Không ion			Tá dược			Đánh giá
mẫu thử nghiệm	độ tan	1 giờ	24 giờ	độ tan	1 giờ	24 giờ	độ tan	1 giờ	24 giờ	
C ₁₀₋₁₄	S	0	0	D	Tr	Tr	S	0	0	tốt
C ₁₀₋₂₆	S	0	0	D	0,5	0,5	S	0	0	tốt
C ₁₂₋₂₉	S	0	0	D	0,5	0,5	S	0	0	tốt
D=có khả năng phân tán; S=hòa tan; I=không hòa tan; Tr=lượng rất nhỏ										
Kết quả đối chứng: Độ tan: D; 1 giờ: 0 mL; 24 giờ: Tr.										

Phân tích dung môi hóa nông: Độ tan hoạt chất

Khả năng hòa tan của các dung môi hóa nông tiềm năng được đánh giá bằng cách xác định mức độ hòa tan của bốn thuốc trừ sâu chuẩn trong dung môi này theo phần trăm khối lượng: axit 2,4-D, imidacloprid, trifluralin và tebuconazol. Việc thử nghiệm được thực hiện bằng cách sử dụng lọ 4 mL với thiết bị khuấy từ dạng tấm hình vuông và 2 đến 2,2 g mẫu dung môi được cân chính xác. Nguyên liệu hoạt chất cũng được cân chính xác trước khi bổ sung vào. Các lượng ban đầu của nguyên liệu hoạt chất là khoảng: 2,4-D: 0,3 g; imidacloprid: 0,02 g; trifluralin: 0,5 g; tebuconazol: 0,3 g. Dung môi và hoạt chất trừ sâu được kết hợp, được để trộn lẫn trong 1 giờ ở nhiệt độ phòng, và sau đó được kiểm tra về sự có mặt của nguyên liệu hoạt chất chưa hòa tan. Nguyên liệu hoạt chất bổ sung được đưa vào với các lượng tăng dần thích hợp đến khi nó không hòa tan hoàn toàn nữa. Sau đó hỗn hợp này được khuấy trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng, và nếu hoạt chất đã hòa tan hoàn toàn, thành phần hoạt chất bổ sung được đưa vào và hỗn hợp này được khuấy thêm 24 giờ nữa ở nhiệt độ phòng. Độ tan theo tỷ lệ phần trăm được

ghi lại, và hiệu quả hòa tan được so sánh với dung môi chuẩn trong nông nghiệp.

Khi tuân theo quy trình đã phác thảo trên đây, năm chế phẩm amit có hiệu quả hòa tan tốt bằng đối chứng trong thử nghiệm này, và một chế phẩm (Mix-59) là tốt hơn, như được ghi lại trong bảng 10 dưới đây.

Bảng 10. Hiệu quả hòa tan như là dung môi nông nghiệp		
Mẫu		Đánh giá
C ₁₀₋₂₅		Tốt
C ₁₂₋₂₅		Tốt
C ₁₆₋₁₄		Tốt
Mix-59		Tốt hơn*
MTG-15		Tốt*
UTG-15		Tốt
Đối chứng		Tốt
* Hóa cứng ở nhiệt độ gần với nhiệt độ phòng		

Các kết quả chi tiết có trong bảng 11, dưới đây:

Bảng 11. Thử nghiệm dung môi nông nghiệp				
Dung môi	Axit 2,4-D	Imidacloprid	Trifluralin	Tebuconazol
C ₁₀₋₂₅	47,3	3,0	66,0	35,3
C ₁₂₋₂₅	41,7	2,0	61,5	31,2
C ₁₆₋₁₄	36,1	1,1	51,3	24,4
Mix-59 (1:1 với đối chứng)	42,3	2,1	60,6	31,8
MTG-15	33,6	1,0	44,4	23,6
UTG-15	38,0	1,0	58,5	24,6
metyl palmitat/oleat	11,5	0	45,0	4,5
C ₁₂ -C ₁₄ dimethylamit	38,2	1,9	64,0	32,2
N,N-dimethylcapramit	42,7	4,0	67,1	38,0
metyl laurat	11,2	0,6	58,8	5,9
metyl caprat/caprylat	14,8	0,6	69,9	10
hydrocacbon thơm	0,6	1,0	78,9	4,2
N-metyl-2-pyrrolidon	39,5	29,3	78	62,2

Chế phẩm làm sạch bề mặt cứng: Chất tẩy nhờn dạng nước

Thử nghiệm này đo khả năng của sản phẩm làm sạch trong việc loại bỏ đất bẩn nhờn dính khỏi sàn vinyl trắng. Thử nghiệm này được tự động hóa và sử dụng thiết bị kiểm tra khả năng rửa sạch đều đặn Gardner (Gardner Straight Line Washability Apparatus) chuẩn trong công nghiệp. Camera và đèn chiếu sáng có điều khiển được sử dụng để quay video trực tiếp về quá trình làm sạch. Máy này sử dụng miếng bọt biển được thấm ướt bằng lượng sản phẩm thử nghiệm đã biết. Khi máy cọ miếng bọt biển qua sàn dính đất, video ghi lại kết quả mà từ đó tỷ lệ phần trăm làm sạch có thể được xác định. Tổng số 10 kỳ được thực hiện bằng cách sử dụng chế phẩm thử nghiệm được

pha loãng 1:32 với nước, và hiệu quả làm sạch được tính toán cho mỗi kỳ 1-10 để lập hồ sơ về hiệu quả làm sạch của sản phẩm này. Mẫu thử nghiệm được sử dụng làm thành phần của các chế phẩm đối chứng khác nhau tùy thuộc vào việc nó là anion, lưỡng cực hoặc không ion.

Mẫu thử nghiệm anion:

Chế phẩm làm sạch đa năng, hòa tan, trung tính được tạo ra từ propylen glycol n-propyl ete (4,0 g), butyl carbitol (4,0 g), natri xitrat (4,0 g), Bio-Soft® EC-690 rượu được etoxylat (1,0 g, sản phẩm của Stepan), mẫu thử nghiệm (0,29 g nếu là nguyên liệu hoạt chất 100%) và nước khử ion (đến 100,0 g dung dịch). Mẫu đối chứng cho thử nghiệm anion thay thế mẫu thử nghiệm bằng Stepanol® WA-Extra PCK (natri lauryl sulfat, Stepan, 1,0 g, nguyên liệu hoạt chất 30% theo lý thuyết).

Mẫu thử nghiệm lưỡng tính và không ion:

Chế phẩm làm sạch đa năng, hòa tan, trung tính được điều chế từ propylen glycol n-propyl ete (4,0 g), butyl carbitol (4,0 g), natri xitrat (4,0 g), Stepanol® WA-Extra PCK (natri-lauryl sulfat, 1,0 g), mẫu thử nghiệm (0,90 g nếu nguyên liệu hoạt tính 100%) và nước khử ion (đến 100,0 g dung dịch). Mẫu đối chứng cho thử nghiệm không ion/lưỡng tính thay thế mẫu thử nghiệm bằng Bio-Soft® EC-690 (rượu được etoxylat, Stepan, 1,0 g, nguyên liệu hoạt tính 90% theo lý thuyết).

Chế phẩm đất (từ phương pháp Gardner ASTM D4488-95):

Các sản được làm dính đất bằng môi trường hạt (50 mg) và môi trường dầu (5 giọt). Môi trường hạt chứa (tính theo số phần theo khối lượng) hyperhumus (39), dầu parafin (1), dầu động cơ đã qua sử dụng (1,5), xi măng Portland (17,7), silic dioxit 1 (8), màu đen molacca (1,5), sắt oxit (0,3), đất sét đen bandy (18), axit stearic (2) và axit oleic (2). Môi trường dầu chứa dầu hoả (12), dung môi Stoddard (12), dầu parafin (1), dầu động cơ SAE-10 (1), mỡ trườn Crisco®, sản phẩm của J.M. Smucker Co. (1), dầu ôliu (3), axit linoleic (3) và squalen (3).

Bảng 12. Chạy đối chứng cho thử nghiệm về khả năng rửa sạch đều đạn Gardner					
	% làm sạch trung bình sau 2, 4, 6, 8 hoặc 10 lần cọ				
	2	4	6	8	10
Đối chứng 1	52,4	59,0	62,5	62,8	63,9
Đối chứng 3	54,6	61,4	64,3	68,4	72,2
Đối chứng 5	50,8	59,2	63,9	65,3	67,1

Đối chứng 6	51,2	57,6	62,7	62,6	66,0
Đối chứng 7	52,3	56,0	61,5	64,3	65,0
Đối chứng 18	62,2	67,6	70,4	71,7	71,7
Đối chứng 20	65,0	70,7	72,2	73,7	74,0

Bảng 13. Kết quả về khả năng rửa sạch đều đặn Gardner								
Các mẫu không ion (hoặc trung tính về điện tích thực) hoặc lưỡng tính								
Mẫu	Đối chứng #	Nhóm hợp chất	% rửa sạch trung bình					Đánh giá
			2	4	6	8	10	
C ₁₂₋₁₄	1	DETA quat sulfonat	58,0	65,7	68,5	69,0	69,4	tốt hơn
C ₁₀₋₁₄	6	DETA quat sulfonat	59,0	65,2	65,6	67,7	67,4	bằng
C ₁₀₋₂₇	7	DEA amit	53,9	56,0	58,4	62,0	65,2	bằng
C ₁₂₋₃₁	5	DEA amit	57,3	64,2	67,1	69,0	69,6	bằng
Mix-23	20	C18 diDETA diquat sulfonat	58,9	68,2	69,0	71,0	71,2	bằng
Mix-42	18	C18 diDEA amit	65,6	66,6	70,8	71,5	73,3	bằng
Các mẫu anion								
C ₁₀₋₂₆	3	DMA amit sulfonat	53,2	57,0	61,7	65,4	66,9	bằng

Bảng 13 thể hiện kết quả của sáu mẫu thử nghiệm không ion hoặc lưỡng tính (quat sulfonat và amit) và một mẫu anion (amit sulfonat) mà có hiệu quả bằng hoặc tốt hơn so với đối chứng trong thử nghiệm về khả năng rửa sạch đều đặn Gardner. Các lần chạy đối chứng được tổng kết trong bảng 12.

Các chế phẩm chất tẩy dầu công nghiệp

Thử nghiệm này đo khả năng của dung môi trong việc làm sạch đất bẩn nhờn dính ra khỏi sàn vinyl trắng. Đất này là giống như được sử dụng trong phương pháp Gardner ASTM D4488-95 A5, chỉ được quét lên sàn bằng chổi. Thử nghiệm này bao gồm nhỏ một giọt dung môi thử nghiệm lên sàn dính đất, đợi 10 giây (mẫu nguyên chất) hoặc 30 giây (đã pha loãng), sau đó nhỏ thêm giọt thứ hai gần với giọt thứ nhất, chờ một khoảng thời gian xác định trước, nhỏ thêm giọt thứ ba, v.v.. Sau vài phút, việc nhỏ giọt được dừng lại và sàn được rửa, được chụp ảnh và được đánh giá về khả năng làm sạch so với đối chứng nguyên chất và trong chế phẩm đã pha loãng.

Các mẫu nguyên chất được thử nghiệm so với Steposol® M8-10, hỗn hợp của N,N-dimethylcapramit và N,N-dimethylcaprylamit, sản phẩm của Stepan.

Các mẫu pha loãng được tạo ra từ hoạt chất thử nghiệm (5,0 g), Ammonyx® LMDO (lauramidopropylamin oxit, sản phẩm của Stepan, 10,0 g) và nước khử ion (vừa đủ đến 100 g). Đối chứng cho các mẫu pha loãng thay thế hoạt chất thử nghiệm bằng Steposol M8-10 (5,0 g).

Kết quả được cung cấp trong bảng 14. Nói chung, amit C₁₀-C₁₂ vượt trội hơn đối chứng với vai trò là dung môi tẩy dầu khi được thử nghiệm nguyên chất và pha loãng.

Bảng 14. Hiệu quả làm dung môi trong các chế phẩm tẩy dầu công nghiệp			
Mẫu	Nhóm chế phẩm	Nguyên chất	Pha loãng
C ₁₀ -25	DMA amit	tốt hơn	tốt hơn
C ₁₂ -25	DMA amit	bằng	tốt hơn

Chăm sóc cá nhân: Ứng dụng làm sạch

Các thử nghiệm về độ nhót và bọt do lắc cơ học được sử dụng để đánh giá trị số về khả năng của chất hoạt động bề mặt cụ thể làm chất hoạt động bề mặt thứ hai trong ứng dụng làm sạch để chăm sóc cá nhân.

Tất cả các mẫu thử nghiệm được đánh giá về hiệu quả của chúng so với đối chứng (cocamid MEA).

Đường cong độ nhót được tạo ra bằng cách điều chế các dung dịch nước pha loãng chứa nguyên liệu thử nghiệm hoặc đối chứng (1,5% thành phần hoạt chất) với 12% hoạt chất natri lauryl ete (1) sulfat (SLES-1), sau đó đo độ nhót bằng nhót kế Brookfield DV-1+. Natri clorua được bổ sung vào với lượng tăng dần (1-3% khối lượng) và độ nhót được ghi lại dưới dạng hàm của nồng độ NaCl tăng dần. Kết quả “tốt” là đường cong thể hiện sự tạo độ nhót tương tự so với mẫu đối chứng. Đánh giá “tốt hơn” chỉ ra là mẫu này tạo ra độ nhót nhanh hơn đáng kể so với đối chứng.

Các đặc tính tạo bọt được đánh giá bằng cách sử dụng thử nghiệm tạo bọt do lắc cơ học. Các dung dịch nước chứa 12% hoạt chất SLES-1 và nguyên liệu thử nghiệm hoặc đối chứng (1,5% hoạt chất amit) được điều chế. Các dung dịch mẫu được tính toán ở tổng số 0,2% nguyên liệu hoạt chất là chất hoạt động bề mặt sau đó được tạo ra từ dung dịch nước sử dụng nước máy 25°C. Phần 100,0 g của dung dịch này được chuyển thận trọng vào ống chia độ 500 mL. Dầu thầu dầu (2,0 g) được bổ sung vào. Ống được nút kín và được dốc ngược cơ học mười lần, sau đó được để lắng trong 15 giây. Độ cao bọt được ghi lại. Sau 5 phút, độ cao bọt được ghi lại lần nữa. Thử nghiệm này được lặp lại mà không có dầu thầu dầu. Trong một bộ thử nghiệm, nền làm sạch chứa SLES-1 trong cả lần chạy thử nghiệm và chạy đối chứng. Trong bộ thử nghiệm thứ hai, nền làm sạch này chứa một dung môi anion được sử dụng rộng rãi khác, nghĩa là, hỗn hợp của natri metyl 2-sulfolaurat và dinatri 2-sulfolaurat, thay cho SLES-1. Kết quả “tốt” được

ghi lại khi dung dịch chứa nguyên liệu thử nghiệm tạo ra độ cao bọt nằm trong khoảng ± 25 mL của các lần chạy đôi chứng. Kết quả > 25 mL của đôi chứng garner được đánh giá là tốt hơn; kết quả < 25 mL của đôi chứng được đánh giá là kém hơn.

Mười bốn nguyên liệu thử nghiệm, được xác định trong bảng 15, thể hiện hiệu quả chung tốt ở cả thử nghiệm độ nhót và bọt.

Bảng 15. Chất chăm sóc cá nhân/chất làm sạch thứ hai Kết quả thử nghiệm về độ nhót và thử nghiệm tạo bọt do lắc						
Mẫu	Độ nhót được tạo ra	Thử nghiệm về bọt		Mẫu	Độ nhót được tạo ra	Thử nghiệm về bọt
C12-25	Tốt hơn	Tốt		PMTG-16	Tốt	Tốt
C12-30	Tốt	Tốt		PMTG-17	Tốt	Tốt
C12-31	Kém hơn	Tốt		PMTG-18	Tốt	Tốt
C12-38	Tốt	Tốt		PUTG-15	Tốt	Tốt
C16-14	Tốt	Tốt		PUTG-17	Tốt	Tốt
MTG-15	Kém hơn	Tốt		PUTG-18	Tốt	Tốt
MTG-16	Kém hơn	Tốt				
MTG-17	Tốt	Tốt		Đôi chứng	Tốt	Tốt
Đôi chứng = cocamit MEA						

Chất chăm sóc cá nhân/xà phòng rửa tay kháng khuẩn:

Phương pháp xác định lợi ích tăng cường tạo bọt

Thể tích bọt, mà báo hiệu “sạch” cho người sử dụng, là thuộc tính mong muốn trong xà phòng rửa tay kháng khuẩn. Vì hoạt chất kháng khuẩn cation không tương thích với chất hoạt động bề mặt anion (chất tạo bọt tốt nhất), việc đạt được thể tích bọt thích hợp với chúng là một thách thức. Phương pháp dưới đây xác định chất hoạt động bề mặt tạo ra thể tích bọt lớn hơn so với cocamidopropylbetain (cơ sở hoạt chất/hoạt chất) trong nền xà phòng rửa tay kháng khuẩn. Công thức: nước khử ion (vừa đủ đến 100% khối lượng), cocoglucosit (3,0% khối lượng), lauramin oxit (3,0% khối lượng), benzalkoni clorua (0,1% khối lượng) và phân tử thử nghiệm hoặc cocamidopropylbetain (3,0% khối lượng).

Các dung dịch được điều chế bằng cách kết hợp các thành phần theo thứ tự đã mô tả trên đây, khuấy bằng thanh khuấy hoặc trộn nhẹ nhàng bằng cách sử dụng máy khuấy đĩa hoặc trộn thủ công bằng cách sử dụng bay. Nhiệt có thể được sử dụng nếu phân tử thử nghiệm là rắn ở nhiệt độ phòng. Việc trộn được duy trì để đảm bảo dung dịch đồng nhất. Độ pH được điều chỉnh đến $6,5 \pm 0,5$.

Dung dịch thử nghiệm và đối chứng được so sánh, có và không có 2% dầu thầu dầu, ở tổng nồng độ hoạt chất hoạt động bề mặt 0,2% (2,22 g dung dịch trong 100 mL với nước máy từ Hồ Michigan, độ cứng Ca/Mg ~ 150 ppm) về thể tích bọt bằng cách sử dụng thử nghiệm dốc ngược ống. Lấy các số đo ban đầu và muộn hơn (5 phút).

Hệ thống đánh giá: Tốt hơn: Kết quả cao hơn > 25 mL so với đối chứng cocamidopropylbetain trong cả hệ thống có dầu và không có dầu. Tốt: Kết quả trong khoảng 25 mL của đối chứng cocamido-propylbetain trong cả hệ thống có dầu và không có dầu. Kém hơn: Kết quả thấp hơn > 25 mL so với đối chứng cocamidopropylbetain trong cả hệ thống có dầu và không có dầu.

Ba nguyên liệu thử nghiệm, được xác định trong bảng 16, thể hiện hiệu quả chung tốt trong các thử nghiệm xà phòng rửa tay kháng khuẩn.

Bảng 16. Hiệu quả trong xà phòng rửa tay kháng khuẩn so với đối chứng		
Mẫu		Đánh giá
C ₁₀₋₁₃		Tốt
C ₁₂₋₁₃		Tốt
C ₁₂₋₁₄		Tốt

Dầu xả tóc: Quy trình đánh giá khả năng chải được khi ướt

Mái tóc (dài 10" (25 cm), 2-3 g) được chuẩn bị bằng cách sử dụng loại tóc chắc khỏe và đồng đều (vàng hoe, tẩy trắng hai lần). Các mái tóc này được gội chung bằng dung dịch hoạt chất natri lauryl sulfat 15%. Cần thận để tránh làm rối quá mức trong quá trình gội. Các mái tóc được xả sạch bằng nước máy 40°C. Quy trình này được lặp lại để mô phỏng việc sử dụng dầu gội hai lần. Các mái tóc được tách riêng và được gắn nhãn để thử nghiệm. Chế phẩm dầu xả, dù là nguyên liệu thử nghiệm hay đối chứng (nghĩa là, dầu xả nền) được bôi (2,0 cm³) lên mỗi mái tóc ướt, sạch bằng cách sử dụng xylanh. Dầu xả nền chứa rượu xetylic (2,0%), hydroxyetyl xenluloza (0,7%), cetrimoni clorua (1,0%), kali clorua (0,5%) và nước (vừa đủ đến 100%). Các mẫu thử nghiệm được tạo ra bằng 2% khối lượng (hoạt chất) thêm vào dầu xả nền.

Dầu xả này được tác dụng lên tóc trong một phút kèm đồng thời vuốt xuống bằng ngón tay. Các mái tóc được xả sạch dưới nước máy 40°C. Nước dư được vắt kiệt từ mỗi mái tóc để mô phỏng tóc được làm khô bằng khăn tắm. Đầu tiên, tóc được chải kỹ, ở trạng thái ướt. Việc chải dễ dàng được đánh giá cho các mẫu thử nghiệm và dầu xả nền và các đánh giá định tính được chỉ định cho các mẫu thử nghiệm so với các kết quả chỉ với dầu xả nền. Việc tăng cường khả năng dưỡng của nền bằng chất phụ gia amit là tiêu

chuẩn thành công kỹ thuật ở giai đoạn này và là cơ sở để đánh giá là tốt hơn. Hiệu quả bằng đến thấp hơn so với dầu xả nên được đánh giá là kém hơn. Kết quả được cung cấp trong bảng 17.

Bảng 17. Hiệu quả về khả năng chải được khi ướt trong các dầu xả tóc	
Mẫu	Kết quả
C12-15	Tốt hơn
Dầu xả nền	Tốt

Hiệu quả làm sạch bằng nước lạnh của chất tẩy trắng giặt là dạng nén

Phương pháp này đánh giá hiệu quả làm sạch bằng nước lạnh (55°F) nói chung của chế phẩm tẩy trắng giặt là chứa hỗn hợp cô đặc của chất hoạt động bề mặt anion và không ion, chất xây dựng, C₁₆ MES và mẫu thử nghiệm. Các chế phẩm được tạo ra như được mô tả dưới đây. Mẫu thử nghiệm được kiểm tra về khả năng của nó trong việc cải thiện hiệu quả làm sạch nói chung so với cocamit DEA.

Điều chế hỗn hợp cô đặc:

Nước khử ion (90% tổng lượng cần thiết) đầu tiên được kết hợp và được trộn ở 50°C với Bio-Soft® S-101 (axit dodexylbenzen sulfonic, 3,27% khối lượng, sản phẩm của Stepan). Natri hydroxit (dung dịch nước 50%) được bổ sung vào đến độ pH=11 (khoảng 24% tổng lượng 4% khối lượng cần thiết). Axit xitric (dung dịch nước 50%, 6,2% khối lượng) được bổ sung vào, sau đó là trietanolamin (3,45% khối lượng). Bio-Soft® EC-690 (laureth-7, hoạt chất 90%, 27,8% khối lượng, sản phẩm của Stepan) được bổ sung chậm vào. Độ pH được điều chỉnh đến khoảng 7,8 đến 8,4, hướng đến 8,1 bằng dung dịch nước natri hydroxit còn lại. Natri xylen sulfonat (hoạt chất 40%, 4,30% khối lượng) được bổ sung vào, sau đó là chất bảo quản và nước khử ion còn lại (vừa đủ đến 100% khối lượng).

Điều chế chất tẩy giặt là siêu trắng với C₁₆ MES và hỗn hợp này:

Nước khử ion (vừa đủ đến 100% khối lượng) được nạp ở 55-60°C. Hỗn hợp cô đặc đã tạo ra trên đây (58,0% khối lượng) được bổ sung vào trong khi duy trì nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50°C đến 60°C. C₁₆ MES (hoạt chất 87%, 10,34% khối lượng) được bổ sung chậm vào và được để cho hòa tan. Sau đó hỗn hợp này được để nguội đến 35°C. Mẫu thử nghiệm hoặc chất chuẩn cocamit DEA (5,0% khối lượng) sau đó được bổ sung chậm vào và việc trộn tiếp tục đến khi mẻ này đồng nhất.

Đánh giá tác dụng làm sạch với nước lạnh:

Chất tẩy trắng giặt là (30 g, xem Phần A) được nạp vào máy giặt, sau đó là mẫu vải dệt dính đất/nhuộm màu đã được dính vào các vỏ gối. Nhiệt độ giặt: 55°F. Giũ: 55°F. Các mẫu vải được tách rời khỏi các vỏ gối, được làm khô và được là. Các mẫu vải được quét để đo các giá trị L^* , a^* , b^* , các giá trị này được sử dụng để tính toán chỉ số loại bỏ đất (SRI) cho mỗi loại mẫu vải. Cuối cùng, ΔSRI được tính toán, giá trị này bằng SRI mẫu thử nghiệm trừ đi SRI của chế phẩm tẩy trắng giặt là chuẩn đã xác định trước (hoặc đối chứng). Khi $|\Delta SRI| \geq 1$, các khác biệt có thể nhận thấy được bằng mắt thường. Nếu giá trị ΔSRI lớn hơn hoặc bằng 1, mẫu này là tốt hơn. Nếu ΔSRI nhỏ hơn hoặc bằng -1, mẫu này là kém hơn. Nếu ΔSRI lớn hơn -1 và nhỏ hơn 1, mẫu này được xem là tương đương với chuẩn.

Các mẫu vải dệt dính đất/nhuộm màu chuẩn sau đây được sử dụng: chất nhờn bắn trên vải bông (DSC); mỡ bò (BT); đất sét cao lanh và mỡ lông cừu trên polyeste (WFK 30C), cò trên vải bông (GC); việt quất trên vải bông (BC); cacao trên vải bông (EMPA 112); và máu/mực/sữa trên vải bông (EMPA 116). Ít nhất ba mẫu của mỗi loại mẫu vải được sử dụng cho mỗi lần giặt. Các mẫu vải được đập vào vỏ gối để giặt và các vỏ gối phụ được đưa vào để đạt đủ tải trọng sáu pao (2,7 kg).

Quy trình tương tự được sử dụng để giặt tất cả các vỏ gối/mẫu vải, thận trọng để đảm bảo là nhiệt độ nước, thời gian giặt, cách thêm vào, v.v. được giữ không đổi cho quá trình giặt bằng nước lạnh. Khi chu kỳ này hoàn thành, các mẫu vải được lấy ra khỏi các vỏ gối, được làm khô ở nhiệt độ thấp trên giá và được ép nhanh bằng bàn là khô.

Máy đo quang phổ Hunter LabScan® XE được sử dụng để xác định các giá trị L^* , a^* , b^* để tính toán SRI cho mỗi loại mẫu vải và chỉ số loại bỏ chất màu (SRI) được tính toán như sau:

$$SRI = 100 - \sqrt{(L^*_{sạch} - L^*_{đã\ giặt})^2 + (a^*_{sạch} - a^*_{đã\ giặt})^2 + (b^*_{sạch} - b^*_{đã\ giặt})^2}$$

$$\Delta SRI = SRI_{mẫu} - SRI_{chuẩn}$$

Một mẫu thử nghiệm, C12-30, hiệu quả hơn so với đối chứng trong thử nghiệm về tác dụng làm sạch với nước lạnh (xem Bảng 18).

Bảng 18. Hiệu quả làm sạch với nước lạnh: Các giá trị $ \Delta\text{SRI} $ so với Cocamit DEA trong chế phẩm C ₁₆ Metyl Este Sulfonat (MES) Các giá trị ΔSRI	
mẫu thử nghiệm	C12-30
chất nhờn bắn trên vải bông (DSC)	-0,6
mỡ bò (BT)	1,9
chất màu/lanolin (WFK 30C)	0,0
viết quất trên vải bông (BC)	2,5
cacao trên vải bông (EMPA 112)	0,3
máu/mực/sữa trên vải bông (EMPA 116)	-0,5
cỏ trên vải bông (GC)	-0,5
đánh giá chung	tốt hơn

Sản phẩm từ mỏ dầu: Chế phẩm phân tán parafin

Thử nghiệm sàng lọc asphalten

Trong quá trình kích thích axit cho giếng dầu, hỗn hợp của HCl, HF và chất ức chế ăn mòn được bơm xuống giếng, được để yên và sau đó được bơm ra. Trong quá trình truyền axit này, các lượng nhỏ sắt clorua được tạo thành trong dung dịch axit. Khi hỗn hợp axit hòa tan các vảy và kết tủa trong giếng, dầu thô bắt đầu chảy và hòa trộn với dung dịch axit trong giếng. Dầu thô có thể hóa rắn sau khi axit hóa, asphalten có liên quan đến vấn đề này. Do đó, các chế phẩm phân tán thường được bổ sung vào axit này để ngăn chặn tình trạng hóa rắn.

Phương pháp thử nghiệm:

Dung dịch gốc chứa axit nhiễm sắt được tạo ra bằng cách bổ sung FeCl₃ 1% vào dung dịch axit HCl 15%. Chế phẩm phân tán mẫu cần được thử nghiệm (0,2% khối lượng) được bổ sung vào dung dịch gốc axit (7,5 mL). Lọ 15 mL được nạp bằng hỗn hợp axit/chế phẩm phân tán và dầu thô (2,5 mL) và lọ này được lắc kỹ trong 30 giây. Hình thức bên ngoài ban đầu được ghi lại. Sau khi để yên ở nhiệt độ phòng trong 1 giờ, hình thức bên ngoài lại được ghi lại. Lọ này được đặt vào lò (50°C) trong 24 giờ và hình thức bên ngoài của nó được ghi lại. Lọ này được để nguội đến nhiệt độ phòng và hình thức bên ngoài lại được ghi lại. Cuối cùng, sau 24 giờ ở nhiệt độ phòng, hình thức bên ngoài lại được ghi lại. Mẫu trắng chứa dầu thô và dung dịch axit nhưng không chạy chế phẩm phân tán. Mẫu đối chứng chứa amidoamin trimetylamon clorua đậu tương làm chế phẩm phân tán cũng được chạy. Một mẫu khác nữa được chạy chứa hỗn hợp 1:1 của

chế phẩm phân tán thử nghiệm và amidoamin trimetylamoni clorua đầu tương.

Một mẫu, C₁₈₋₆₆, tạo ra hiệu quả làm chế phẩm phân tán parafin tốt hơn.

Tác dụng ức chế ăn mòn mô dầu: Phương pháp điện trở phân cực

Phương pháp điện trở phân cực được chạy trong nước muối NACE loãng (3,5% khối lượng NaCl; 0,111% khối lượng CaCl₂.2H₂O; 0,068% khối lượng MgCl₂.6H₂O) trong điều kiện nhẹ nhàng (sục CO₂) ở 50°C. Điện cực làm việc là hình trụ, làm bằng thép C1018 và quay ở tốc độ 3000 vòng/phút. Điện cực phụ là dây platin. Tham chiếu là điện cực calomel có cầu muối nội. Tốc độ ăn mòn đường cơ sở được thiết lập trong khoảng thời gian ít nhất là 3 giờ. Khi đường cơ sở đã được thiết lập, chất ức chế ăn mòn được bơm vào và số liệu được thu thập cho khoảng thời gian còn lại của giai đoạn thử nghiệm. Nồng độ chất ức chế mong muốn là 0,00011-0,0010 mili đương lượng/g hoạt chất. Chi tiết về phần mềm: độ trễ ban đầu là ở 1800 giây với độ ổn định 0,05 mV/giây; phạm vi: -0,02 đến +0,02V; tốc độ quét: 0,1mV/giây; thời gian lấy mẫu: 1 giây; thu thập số liệu: ~24 giờ. Tỷ lệ ăn mòn cuối cùng là giá trị trung bình của 5-6 giờ thu thập số liệu cuối cùng. Tỷ lệ bảo vệ được tính toán từ:

$$\text{Tỷ lệ bảo vệ} = \frac{(\text{tỷ lệ bảo vệ ban đầu [không có chất ức chế]} - \text{tỷ lệ bảo vệ cuối cùng [có chất ức chế]}) * 100}{\text{Tỷ lệ bảo vệ ban đầu [không có chất ức chế]}}$$

Như được thể hiện trong bảng 19, hai mẫu thử nghiệm thể hiện hiệu quả chung làm chất ức chế ăn mòn tương đương với đối chứng.

Bảng 19. Hiệu quả ở chế phẩm chống ăn mòn EOR				
Mẫu	Tỷ lệ bảo vệ (%)			Đánh giá chung
	Liều thấp	Liều trung bình	Liều cao	
Industry Std. A	85	85	80	
Đối chứng B	66	83	76	
Đối chứng C	97	98	97	
Đối chứng D	90	98	85	
C ₁₀₋₁₆	92	88	89	tốt
C ₁₂₋₁₆	87	87	87	tốt

Hiệu quả làm chất phụ gia cho sơn

Chế phẩm sơn:

Huyền phù titan dioxit (Dupont Ti-Pure® R746) được nạp vào thùng chứa, sau đó là nước khử ion và propylen glycol, và các thành phần này được trộn (500 vòng/phút).

Latex (49% các chất rắn) và chất bảo quản (Acticide® GA, sản phẩm của Thor) được bổ sung vào. Chất làm đặc (Acrysol™ SCT-275, sản phẩm của Dow, 0,3%) được nạp chậm bên dưới bề mặt chất lỏng bằng xylanh. Độ pH được điều chỉnh đến 9,0 bằng cách sử dụng dung dịch amoni hydroxit. Mẻ này được trộn trong 30 phút và sau đó được để yên trong ít nhất 2 giờ. Mẻ này được trộn lại nhẹ nhàng, và một phần (240 g) được chuyển vào cốc có mỏ 400 mL. Dung môi (C₁₈ amit) và dẫn xuất (1,76% hoạt chất dựa trên các chất rắn latex) được bổ sung vào và được trộn ở tốc độ 650 vòng/phút. Độ nhớt được điều chỉnh đến KU ban đầu là 90 bằng nhiều chất làm đặc hơn. Sơn này được phủ và KU cuối cùng được đo sau 24 giờ. Giá trị của nó nằm trong khoảng 93-100 KU và thay đổi so với giá trị đo ban đầu không quá 5 KU.

Chế phẩm ví dụ: TiO₂ (cơ sở các chất rắn): 24,35% khối lượng; nước: 46,39% khối lượng; propylen glycol 2,59% khối lượng; latex (cơ sở các chất rắn) 22,76%; amoni hydroxit: 0,04% khối lượng; chất bảo quản: 0,10% khối lượng; chất phụ gia đối chứng (dung môi): 1,14% khối lượng; dẫn xuất (100% chất rắn): 0,40% khối lượng; chất làm đặc: 2,23% khối lượng. PVC: 22,1%. VOC: < 50 g/L. KU cuối cùng: 98,6.

Độ bền rửa trôi khi ướt/ ASTM 2486 biến đổi:

Độ bền rửa trôi khi ướt dựa trên phiên bản biến đổi của ASTM-2486-00, phương pháp B; được biến đổi thành % hao hụt khối lượng, được thực hiện cho mỗi chế phẩm sơn. Các sơn được phủ lên các panen nhựa Leneta P-121-10N bằng cách sử dụng dụng cụ quét màng ướt 10 mil, rộng 13 cm và được làm khô trong các điều kiện xung quanh trong năm ngày trước khi thử nghiệm. Sau đó các panen đã phủ được cắt thành các dải (16,5 cm x 5,7 cm, hai dải cho mỗi lần xả nước). Các dải được cân trước khi thử nghiệm. Hai mẫu một lần được đặt lên máy thử nghiệm rửa trôi Gardner Company với khoảng trống xấp xỉ 2" (5,08 cm) giữa các mẫu và được buộc để giữ chặt các panen vào máy. Miếng đệm được đặt lên các mẫu này để duy trì đường đi của bàn chải cọ rửa và giữ chặt thêm các mẫu này. Bàn chải cọ rửa (8 cm x 3 cm), được chuẩn bị trước trong nước ở nhiệt độ phòng, được cài vào giá đỡ. Hợp chất cọ rửa (10 g, được cung cấp bởi Leneta Company là "hợp chất cọ rửa ASTM-2486") được phủ đều lên bàn chải này. Nước (5 g) được đưa vào khoảng trống giữa các mẫu. Các mẫu được thử nghiệm đến 1200 chu kỳ. Hợp chất cọ rửa bổ sung (10 g) và nước (5 g) được phủ lại mỗi 300 chu kỳ. Sau đó các dải được rửa dưới nước ấm và được làm khô trong 24 giờ. Các dải được cân lại và % lớp phủ đã bị loại bỏ được xác định.

Độ bền rửa trôi khi ướt/ phương pháp đệm ASTM 2486

Quy trình đã mô tả trên đây được sử dụng, ngoại trừ là miếng đệm (được chấp nhận theo ASTM) được bổ sung vào trước khi gắn các dải panen đã phủ. Các chu kỳ đến khi thất bại được xác định bằng trực quan.

Xác định độ bóng - 60°/20° - ASTM D523

Sơn được phủ lên panen nhựa Leneta P-121-10N bằng cách sử dụng dụng cụ quét màng ướt (13 cm x 10 mil) và được làm khô trong điều kiện xung quanh trong 5 ngày trước khi thử nghiệm. Độ bóng được đo với máy đo độ bóng được chấp nhận theo ASTM (Gardco).

Kết quả: Một mẫu, C₁₀₋₁₂, là tốt hơn để làm chất phụ gia sơn (xem Bảng 20).

Bảng 20. Hiệu quả làm chất phụ gia sơn Latex					
	độ bóng 60°	độ bóng 20°	% lớp phủ bị loại bỏ, cọ rửa	cọ rửa đệm, số chu kỳ đến khi thất bại	Đánh giá
Đối chứng 2	54,8	11,5	2,12	696	--
C ₁₀₋₁₂	43,6	8,1	1,57	764	tốt hơn
Đối chứng 2 = C ₁₂ dimethylamit					

Hiệu quả làm dung môi kết tụ cho All-Acrylic Latex

Polyme acrylic latex (49% chất rắn) được nạp vào chai và được trộn với mẫu thử nghiệm ở mức 5% dựa trên chất rắn latex (0,6 g cho mẫu hoạt chất 100%) trong ít nhất 16 giờ. Màng được tạo ra trên thiết bị Rhopoint MFFT 90 mà được điều chỉnh cho gradien nhiệt độ bề mặt từ 0°C đến 180°C. Nhiệt độ tạo màng tối thiểu (MFFT) của hỗn hợp được xác định. Các mẫu thử nghiệm được đánh giá ở dạng chỉ có dung môi hoặc ở dạng hỗn hợp 60:40 (dung môi đối chứng so với mẫu thử nghiệm). Các mẫu đối chứng cũng được phân tích, bao gồm một mình latex và latex cộng dung môi đối chứng. Kết quả được cung cấp trong bảng 21.

Bảng 21. Hiệu quả làm dung môi kết tụ				
	latex, g	dung môi, g	MFFT, °C	Đánh giá
đối chứng chỉ chứa latex	25	0	13,3	--
đối chứng latex + dung môi	25	0,6	3,2	--
đối chứng latex + 60:40/PMTG-15	25	0,6	3,8	bằng
đối chứng chỉ chứa latex	25	0	13,3	--
đối chứng latex + dung môi	25	0,6	3,8	--

đối chứng latex + 60:40/MTG-15	25	0,6	3,2	bằng
latex + MTG-15	25	0,6	5,4	bằng
đối chứng chỉ chứa latex	25	0	14,2	--
đối chứng latex + dung môi	25	0,62	4,3	--
latex + Mix-59	25	0,62	5,4	bằng
Đối chứng = C ₁₈ dimetylamit				

Hiệu quả làm dung môi kết tụ trong sơn Latex

Huyền phù titan dioxit (Dupont Ti-Pure® R746) được nạp vào thùng chứa, sau đó là nước khử ion và propylen glycol, và các thành phần này được trộn (500 vòng/phút). Latex (49% các chất rắn) và chất bảo quản (Acticide® GA, sản phẩm của Thor) được bổ sung vào. Chất làm đặc (Acrysol™ SCT-275, sản phẩm của Dow, 0,3%) được nạp chậm bên dưới bề mặt chất lỏng bằng xylanh. Độ pH được điều chỉnh đến 9,0 bằng cách sử dụng dung dịch amoni hydroxit. Mẻ này được trộn trong 30 phút và sau đó được để yên trong ít nhất 2 giờ. Mẻ này được trộn lại nhẹ nhàng và một phần (240 g) được chuyển vào cốc có mỏ 400 mL. Các dẫn xuất được bổ sung vào làm dung môi ở mức 2-5% dựa trên các chất rắn latex và được trộn ở tốc độ 650 vòng/phút. Độ nhớt được điều chỉnh đến 90KU bằng nhiều chất làm đặc hơn. Sơn này được phủ và độ nhớt được đo sau 24 giờ. Giá trị của nó nằm trong khoảng 93-100 KU và thay đổi so với giá trị đo ban đầu không quá 5 KU.

Chế phẩm ví dụ, đồng dung môi 2% với C₁₈ amit: TiO₂ (cơ sở các chất rắn): 24,50% khối lượng; nước: 46,66% khối lượng; propylen glycol 2,60% khối lượng; latex (cơ sở chất rắn) 22,89%; amoni hydroxit: 0,04% khối lượng; chất bảo quản: 0,10% khối lượng; chất phụ gia đối chứng: 0,68%; dẫn xuất (100% chất rắn): 0,46% khối lượng; chất làm đặc: 2,07% khối lượng. PVC: 22,1%. VOC: < 50 g/L. KU cuối cùng: 103,7.

Chế phẩm ví dụ, dung môi 5%, chỉ có dẫn xuất: TiO₂ (cơ sở các chất rắn): 24,43% khối lượng; nước: 46,54% khối lượng; propylen glycol 2,60% khối lượng; latex (cơ sở chất rắn) 22,84%; amoni hydroxit: 0,05% khối lượng; chất bảo quản: 0,10% khối lượng; dẫn xuất: 1,14% khối lượng; chất làm đặc: 2,30% khối lượng. PVC: 22,1%. VOC: < 50 g/L. KU cuối cùng: 97,7.

Kết quả: Bốn trong số các mẫu đã thử nghiệm thể hiện tốt bằng các dung môi đối chứng trong sơn latex. Xem Bảng 22.

Bảng 22. Hiệu quả làm dung môi kết tụ trong sơn				
	độ bóng 60°	độ bóng 20°	% lớp phủ bị loại bỏ, cọ rửa	Đánh giá
C ₁₈ Amit	54,8	11,5	2,12	--
PMTG-15 (50%); C ₁₈ Amit (50%)	52,2	9,8	2,01	bằng
MTG-15	52,4	10	2,07	bằng
C ₁₈ Amit	64,9	18,1	2,47	--
C ₁₂ Amit	67,6	21,3	2,41	--
C12-25	66,6	19,7	2,54	bằng
C ₁₈ Amit	60,9	15,1	1,81	--
Mix-59	61,7	15,9	1,87	bằng

Trong một kiểu thử nghiệm khác để đánh giá dung môi kết tụ, phân tích nhiệt trọng (TGA) được sử dụng để xác định hàm lượng VOC của mẫu thử nghiệm so với của dung môi đối chứng. Thiết bị được cài đặt để đo sự hao hụt khối lượng trong 60 phút, ở 110°C. Mẫu thử nghiệm C12-25 tạo ra giá trị là 4,49% VOC, so với 4,20% cho mẫu đối chứng, C₁₂ dimethylamit. Điều này chỉ ra hiệu quả tương đương của C12-25 so với đối chứng.

Các sản phẩm kháng vi sinh vật: Hoạt chất diệt khuẩn

Hiệu quả diệt khuẩn được đánh giá bằng cách sử dụng thử nghiệm sàng lọc nhanh, phương pháp dựa trên ATP đo % diệt vi khuẩn tương đối trong thời gian 5 phút. Đối chứng được sử dụng là ADBAC BTC 835 thế hệ thứ nhất (benzyl dimethylamoni clorua). Sinh vật thử nghiệm: *Pseudomonas aeruginosa* và *Staphylococcus aureas*.

Các môi trường nuôi cấy sinh vật thử nghiệm đã qua hai mươi bốn giờ nuôi cấy được tạo ra trong canh thang Mueller Hinton và được ủ. Các mẫu được cân chính xác trong nước khử ion hoặc nước 400 ppm để tạo ra dung dịch 1000 ppm tính cả mức hoạt chất của mẫu này. Môi trường nuôi cấy 24 giờ này được pha loãng đến 10% thể tích để thu được nồng độ tế bào là $\sim 10^7$ cfu/mL (đơn vị tạo khuẩn lạc trên mỗi mL). Các chất thử được điều chế bằng cách sử dụng hướng dẫn được cung cấp trong kit Thử nghiệm khả năng sống của tế bào vi sinh vật BacTiter-Glo™ (sản phẩm của Promega) và được hiệu chỉnh ở nhiệt độ phòng trong 15 phút. Mỗi loại chế phẩm được phân tán (90 μ l ở 1000 ppm) vào mỗi hàng của đĩa 96 giếng. Môi trường trắng, nghĩa là canh thang Mueller Hinton (10 μ l) được phân tán trong ba giếng giống hệt nhau (1-3) để xác định đường cơ sở, trong khi sinh vật cần thử nghiệm (10 μ l) được phân tán trong chín giếng

thử nghiệm giống hệt nhau (4-12). Đồng hồ được khởi động và đĩa thử nghiệm (đường cơ sở và thử nghiệm) được lắc trong 30 giây. Khi kết thúc thời gian tiếp xúc thích hợp (ví dụ, 5 phút hoặc 10 phút), lượng tương đương của hỗn hợp chất thử BacTiter-Glo™ được bổ sung vào mỗi hỗn hợp phản ứng, bắt đầu bằng các mẫu thử nghiệm và kết thúc bằng các mẫu đường cơ sở. Sau khi lắc để đảm bảo trộn kỹ, các đơn vị phát quang tương đối (RLU) của mỗi giếng được đo và ghi lại. Tỷ lệ % diệt là 10^7 cfu/mL sau thời gian tiếp xúc 5 phút cho mỗi sinh vật trong DI hoặc nước cứng được tính từ:

$$\text{Tỷ lệ \% diệt} = [1 - (\text{RLU trung bình của các giếng Thử nghiệm} - \text{RLU trung bình của các giếng Đối chứng đường cơ sở})] / 80000$$

Như được thể hiện trong bảng 23, một chế phẩm thử nghiệm thể hiện tốt bằng đối chứng khi được thử nghiệm làm hoạt chất kháng vi sinh vật.

Bảng 23. Hiệu quả làm hoạt chất kháng vi sinh vật Tỷ lệ % diệt trong thời gian tiếp xúc 5 phút, 10^7 cfu/mL, 1000 ppm					
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>		<i>Staphylococcus aureas</i>		Đánh giá chung
	Nước DI	400 ppm	Nước DI	400 ppm	
đối chứng	25,5	18,3	50,2	46,6	
C12-13	27,1	13,7	48,3	33,1	tốt
đối chứng = dimethylbenzylamoni clorua					

Các ví dụ trên đây chỉ có ý nghĩa minh họa. Các điểm yêu cầu bảo hộ sau đây xác định sáng chế.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm chứa:

(i) amit béo là sản phẩm phản ứng của axit không no một lần được chọn từ nhóm bao gồm axit 9-dexenoic, axit 9-undexenoic, axit 9-dodexenoic, axit 9-tridexenoic, axit 9-tetradexenoic, axit 9-pentadexenoic, axit 9-hexadexenoic, axit 9-heptadexenoic và axit octadexen-1,18-dioic hoặc dẫn xuất este của nó với amoniac hoặc amin bậc một hoặc bậc hai, trong đó amin bậc một hoặc bậc hai này có một hoặc hai nguyên tử hydro được gắn vào nhóm amino và các nhóm còn lại là C₁₋₁₀ alkyl, C₂₋₄ hydroxyalkyl hoặc C₂₋₄ hydroxyalkyl được alkoxy hóa; hoặc

(ii) imidazolin amit hoặc este là sản phẩm phản ứng của dietylen triamin (DETA), (2-aminoethyl)etanolamin (AEEA) hoặc AEEA được alkoxy hóa với hai đương lượng của axit không no một lần được chọn từ nhóm bao gồm axit 9-dexenoic, axit 9-undexenoic, axit 9-dodexenoic, axit 9-tridexenoic, axit 9-tetradexenoic, axit 9-pentadexenoic, axit 9-hexadexenoic, axit 9-heptadexenoic và axit octadexen-1,18-dioic hoặc các dẫn xuất este của nó; hoặc

(iii) dẫn xuất được khử, được tạo bậc bốn, được sulfonat, alkoxy hóa, sulfat và/hoặc sulfit hóa của amit béo (i) hoặc imidazolin amit hoặc este (ii),

trong đó axit không no một lần là axit 9-undexenoic, axit 9-dodexenoic, axit 9-tridexenoic, axit 9-tetradexenoic, axit 9-pentadexenoic, axit 9-hexadexenoic, axit 9-heptadexenoic hoặc axit octadexen-1,18-dioic hoặc dẫn xuất este của nó có ít nhất 1% mol dạng không no *trans*- Δ^9 .

2. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó axit không no một lần là axit 9-undexenoic, axit 9-dodexenoic, axit 9-tridexenoic, axit 9-tetradexenoic, axit 9-pentadexenoic, axit 9-hexadexenoic, axit 9-heptadexenoic hoặc axit octadexen-1,18-dioic hoặc dẫn xuất este của nó có ít nhất 50% mol dạng không no *trans*- Δ^9 .

3. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó amin bậc một hoặc bậc hai có ít nhất một nguyên tử N hoặc O được liên kết với cacbon ở vị trí beta hoặc gamma đối với nguyên tử N của amin này.

4. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó amit béo có công thức:



trong đó R¹ là R⁴-C₉H₁₆- hoặc R⁵O₂C-C₁₆H₃₀-; R⁴ là hydro hoặc C₁-C₇ alkyl; R⁵ là alkyl được thế hoặc không được thế, aryl, alkenyl, oxyalkylen, polyoxyalkylen, glyxeryl este

hoặc cation hóa trị một hoặc hai; và mỗi một trong số R^2 và R^3 độc lập là H, C_1 - C_6 alkyl hoặc $-CH_2CH_2OR^6$ trong đó R^6 là H hoặc C_1 - C_6 alkyl.

5. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó amin bậc một hoặc bậc hai được chọn từ nhóm bao gồm etanolamin, N-metyletanolamin và dietanolamin.

6. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó:

(i) amin này là 2-aminoetyletanolamin (AEEA) và chế phẩm này chứa imidazolin este hoặc

(ii) amin này là dietylentriamin (DETA) và chế phẩm này chứa imidazolin amit.

7. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó axit không no một lần hoặc dẫn xuất este của nó chứa:

(i) axit không no một lần C_{10} và C_{12} hoặc dẫn xuất este;

(ii) axit không no một lần C_{10} và C_{14} hoặc dẫn xuất este; hoặc

(iii) axit không no một lần C_{10} và C_{16} hoặc dẫn xuất este.

8. Chế phẩm nhũ hoá anion dùng cho các chế phẩm nông nghiệp, chế phẩm nhũ hoá không ion dùng cho các chế phẩm nông nghiệp, chế phẩm phân tán dùng cho chế phẩm nông nghiệp, chế phẩm thuốc diệt cỏ tan trong nước hoặc dung môi nông nghiệp, mỗi chế phẩm này chứa chế phẩm theo điểm 1.

9. Chế phẩm kháng vi sinh vật chứa chế phẩm theo điểm 1.

10. Chế phẩm làm sạch bề mặt cứng dạng dung dịch nước, chế phẩm làm sạch bề mặt cứng trong công nghiệp, chế phẩm tẩy trắng giặt là, dầu gội hoặc dầu xả tóc hoặc chế phẩm làm sạch cá nhân hoặc xà phòng rửa tay, mỗi chế phẩm này chứa chế phẩm theo điểm 1.

11. Chế phẩm chống ăn mòn để sử dụng trong các ứng dụng mỏ dầu chứa chế phẩm theo điểm 1.

12. Chế phẩm phân tán parafin để sử dụng trong các ứng dụng mỏ dầu chứa chế phẩm theo điểm 1.

13. Sơn hoặc chế phẩm phụ gia phủ chứa chế phẩm theo điểm 1.